

2+1

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen
Klasse E. Späth unter Mitwirkung von J. M. Eder und A. Skrabal

Geschäftsführender Herausgeber:

F. v. WESSELY

74. Band, 1. Heft

Mit 5 Textfiguren

(Ausgegeben im November 1941)



Leipzig und Wien 1941

Akademische Verlagsgesellschaft
Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky
Wien und Leipzig

Mh. Chem.

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM 28.80

I n h a l t

	Seite
<i>Kohlrausch K. W. F.</i> und <i>Wittek H.</i> , Studien zum Raman-Effekt. (131. Mitteilung.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 5. 1941) . . .	1
<i>Dischendorfer O.</i> und <i>Ofenheimer E.</i> , Über die Kondensation von Benzoin und Orcin. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 5. 1941.) .	25
<i>Hoffmann J.</i> , Uranbestimmungen in Quellen südöstlich des Erzgebirges bis zum Wiener Thermalgebiet. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 6. 6. 1941.)	38
<i>Bretschneider H.</i> , Zur chromatographischen Trennung von Sterinderivaten. (Eingegangen am 20. 6. 1941.)	53
<i>Bretschneider H.</i> und <i>Ajtai M.</i> , Über die Umwandlung von Sterindibromiden in Sterine mit Ferrochlorid. (Eingegangen am 20. 6. 1941.)	57
<i>Balenović K.</i> , <i>Solter A.</i> und <i>Munk R.</i> , Über ein neues Oxydationsprodukt des Betulins. (Eingegangen am 29. 8. 1941.)	60

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 131: Benzolderivate XVI (Benzol und monosubstituierte Benzole)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK

w. M. d. Akad. d. Wiss.

226. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 5. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 8. 5. 1941)

In Fortsetzung von Mitteilung 123¹, in der die Ergebnisse von Polarisationsmessungen in den Raman-Spektren von Benzol und seinen Monoderivaten $C_6H_5 \cdot X$ mit $X = NH_2, OH, F, CH_3, SH, Cl, Br, J$ zusammengestellt wurden, wird hier über Raman-Aufnahmen mit großer Dispersion an den gleichen Substanzen berichtet und die Analyse des gesamten Beobachtungsmateriales durchgeführt.

Zu den Aufnahmen mit großer Dispersion wurde der ZEISS-Spektrograph „für Physiker“ mit FÖRSTERLINGSchen Dreiprismensatz und der längstbrennweitigen Kamera verwendet. Die lineare Dispersion beträgt 33 cm^{-1} bzw. 42 cm^{-1} je mm bei $Hg\lambda\ 4078$ bzw. $Hg\lambda\ 4358$. Die beabsichtigten Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Temperatur konnten bis jetzt leider noch nicht angebracht werden. Abgesehen von den lichtempfindlichen Substanzen Anilin und Jodbenzol wurden stets mindestens zwei Aufnahmen, eine mit ungefiltertem (Hgk und Hge -Erregung), eine mit gefiltertem (nur Hge -Erregung) Erregerlicht durchgeführt. Dies war notwendig, da bei den bisher vorliegenden Messungen mit großer Dispersion fast stets nur mit ungefiltertem Erregerlicht gearbeitet wurde. Die erhaltenen Streuspektren wurden mit den besten der von anderen Autoren mitgeteilten Ergebnisse zu gemittelten Streuspektren zusammengezogen und aus diesen die Raman-Spektren neu abgeleitet.

Mit Rücksicht auf die nun vorliegenden gefilterten Aufnahmen mit großer Dispersion ergaben sich dabei gegenüber Mitteilung 61² manche Verbesserungen in der Zuordnung der

¹ H. WITTEK, Mh. Chem. **73** (1941) 231; S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **150** (1941) 1.

² L. KAHOVEC u. A. W. REITZ, Mh. Chem. **69** (1936) 363; S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 1033.

I n h a l t

	Seite
<i>Kohlrausch K. W. F. und Wittek H., Studien zum Raman-Effekt. (131. Mitteilung.) (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 5. 1941) . . .</i>	1
<i>Dischendorfer O. und Ofenheimer E., Über die Kondensation von Benzoin und Orcin. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 10. 5. 1941.) .</i>	25
<i>Hoffmann J., Uranbestimmungen in Quellen südöstlich des Erzgebirges bis zum Wiener Thermalgebiet. (Mit einer Figur im Text.) (Eingegangen am 6. 6. 1941.)</i>	38
<i>Bretschneider H., Zur chromatographischen Trennung von Sterinderivaten. (Eingegangen am 20. 6. 1941.)</i>	53
<i>Bretschneider H. und Ajtai M., Über die Urawandlung von Sterindibromiden in Sterine mit Ferrochlorid. (Eingegangen am 20. 6. 1941.)</i>	57
<i>Balenović K., Solter A. und Munk R., Über ein neues Oxydationsprodukt des Betulins. (Eingegangen am 29. 8. 1941.)</i>	60

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagsseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

Studien zum Raman-Effekt

Mitteilung 131: Benzolderivate XVI (Benzol und monosubstituierte Benzole)

Von

K. W. F. KOHLRAUSCH und H. WITTEK

w. M. d. Akad. d. Wiss.

226. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz

Mit 3 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. 5. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 8. 5. 1941)

In Fortsetzung von Mitteilung 123¹, in der die Ergebnisse von Polarisationsmessungen in den Raman-Spektren von Benzol und seinen Monoderivaten $C_6H_5 \cdot X$ mit $X = NH_2, OH, F, CH_3, SH, Cl, Br, J$ zusammengestellt wurden, wird hier über Raman-Aufnahmen mit großer Dispersion an den gleichen Substanzen berichtet und die Analyse des gesamten Beobachtungsmateriales durchgeführt.

Zu den Aufnahmen mit großer Dispersion wurde der ZEISS-Spektrograph „für Physiker“ mit FÖRSTERLINGSchen Dreiprismensatz und der längstbrennweitigen Kamera verwendet. Die lineare Dispersion beträgt 33 cm^{-1} bzw. 42 cm^{-1} je mm bei $Hg\lambda\ 4078$ bzw. $Hg\lambda\ 4358$. Die beabsichtigten Vorrichtungen zur Konstanthaltung der Temperatur konnten bis jetzt leider noch nicht angebracht werden. Abgesehen von den lichtempfindlichen Substanzen Anilin und Jodbenzol wurden stets mindestens zwei Aufnahmen, eine mit ungefiltertem (Hgk und Hge -Erregung), eine mit gefiltertem (nur Hge -Erregung) Erregerlicht durchgeführt. Dies war notwendig, da bei den bisher vorliegenden Messungen mit großer Dispersion fast stets nur mit ungefiltertem Erregerlicht gearbeitet wurde. Die erhaltenen Streuspektren wurden mit den besten der von anderen Autoren mitgeteilten Ergebnisse zu gemittelten Streuspektren zusammengezogen und aus diesen die Raman-Spektren neu abgeleitet.

Mit Rücksicht auf die nun vorliegenden gefilterten Aufnahmen mit großer Dispersion ergaben sich dabei gegenüber Mitteilung 61² manche Verbesserungen in der Zuordnung der

¹ H. WITTEK, Mh. Chem. **73** (1941) 231; S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **150** (1941) 1.

² L. KAHOVEC u. A. W. REITZ, Mh. Chem. **69** (1936) 363; S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) **145** (1936) 1033.

schwachen Linien. Doch sei gleich darauf verwiesen, daß in einigen Fällen die Deutung schwacher Linien auch jetzt noch nicht zweifelsfrei ist, da das Mitwirken von Hgi, Hgg, Hgf als Erreger stärkerer blau oder rot-verschobener Frequenzen manchmal zu Überdeckungen mit von Hgk oder Hge-erregten Linien führt. Zur endgültigen Klärung einiger Einzelheiten wären noch Aufnahmen mit einer homogenen Erreger-Lichtquelle nötig.

Die mit großer Dispersion m. F. erhaltenen Aufnahmen wurden überdies photometriert und die Photometerangaben mit Hilfe von an der gleichen Emulsion ermittelten Schwärzungs-Intensitäts-Kurven zur Bestimmung der relativen Intensität verwertet. Die diesbezüglichen Ergebnisse von Mitteilung 123, die mit wesentlich geringerer Dispersion gewonnen wurden, konnten so in einigen Punkten ergänzt werden.

Experimenteller Teil.

A. Benzol.

Das Benzolspektrum wurde zwar von INGOLD und seinen Mitarbeitern³ einer eingehenden Diskussion unterzogen, doch ist mittlerweile von verschiedenen Seiten neues Beobachtungsmaterial herbeigeschafft worden, so daß eine neuerliche Zusammenstellung des Wesentlichsten nicht überflüssig erscheint. Es werden daher in folgenden der Reihe nach kurz besprochen:

- a) die Raman-aktiven (ultrarot-inaktiven) Schwingungen,
- b) die Feinstruktur von $\omega_4 = 992$,
- c) die ultrarot-aktiven (Raman-inaktiven) Schwingungen,
- d) die im Raman-Effekt und in ultraroter Absorption inaktiven Schwingungen.

Obwohl die schematisierten Schwingungsformen des Benzols an vielen Stellen der Literatur (vgl. den Bericht von KOHLRAUSCH⁴ oder S. R. E. Erg. Bd. S. 161 oder ANGUS etc.³; bezüglich der Bezeichnungsweise vgl. KOHLRAUSCH-PAULSEN⁵) zu finden sind, sollen sie hier doch nochmals angegeben werden, einerseits um die Lesbarkeit der Darstellung zu erleichtern, andererseits um

³ W. R. ANGUS, C. R. BAILEY, J. B. HALE, C. K. INGOLD, A. H. LECKIE, C. G. RAISIN, J. W. THOMPSON u. C. L. WILSON, J. chem. Soc. London 1933, S. 912, 915, 925, 931, 941, 955, 966, 971.

⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH, Physik. Z. 37 (1936) 58.

⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH u. O. PAULSEN, Mh. Chem. 72 (1939) 268; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 147 (1939) 344.

etwaigen, wegen der verschiedenen Bezeichnungsweisen leicht möglichen Mißverständnissen vorzubeugen.

In Fig. 1 sind im oberen Teil die Raman-aktiven, im mittleren umrahmten Feld die unbeobachtbaren, im unteren Teil die in Absorption aktiven Formen zusammengestellt. In der Beschriftung wird angegeben: in der jeweils oberen Zelle einerseits die Bezeichnung der zugehörigen Symmetrieklasse nach PLACZEK, andererseits die Bezeichnung der Schwingung (bzw. Frequenz) nach WILSON⁶. In der jeweiligen unteren Zeile einerseits in Klammern die Bezeichnung jener Klasse, in die die betreffende Schwingungsform bei Monosubstitution übergeht ($D_{6h} \rightarrow C_{2v}$), andererseits die hier gewählte Bezeichnungsweise der Frequenzen:

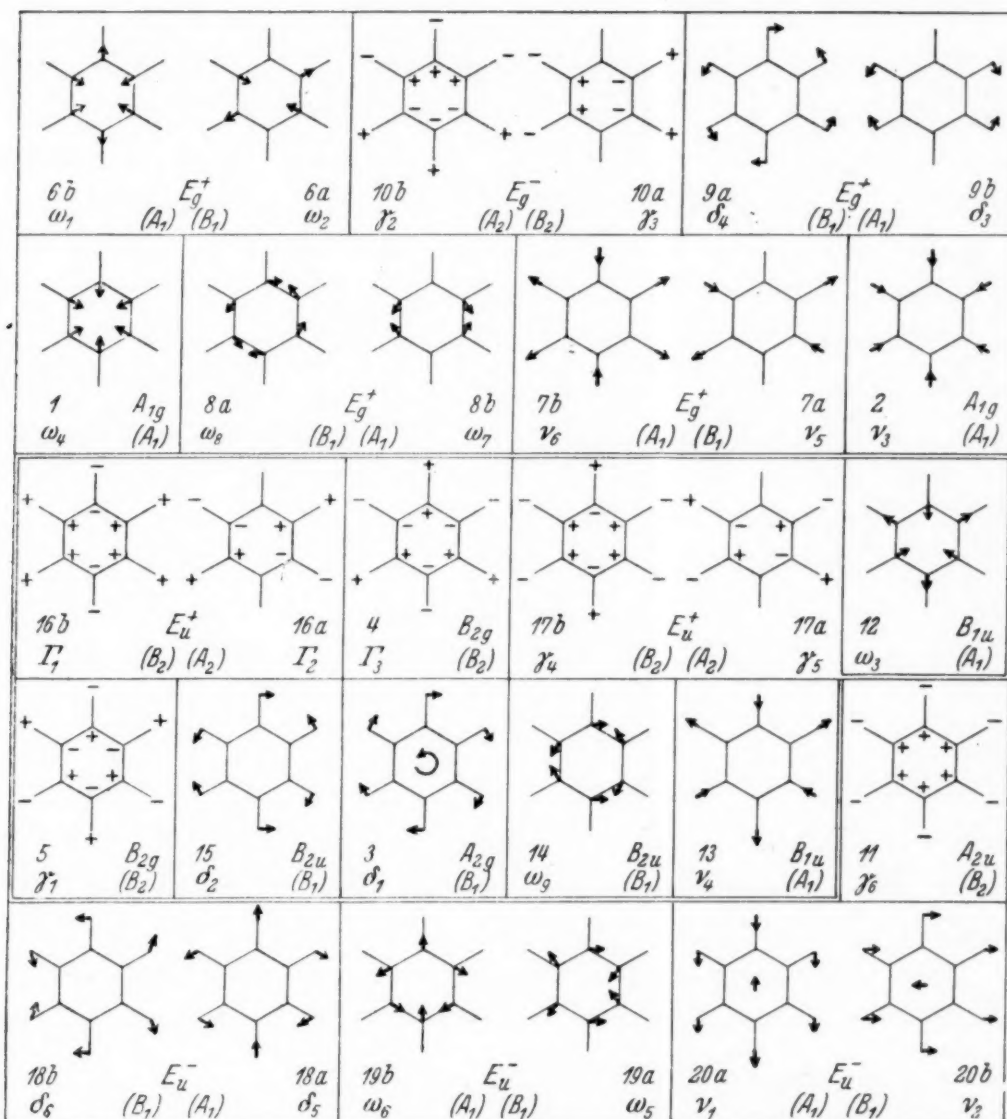


Fig. 1. Die schematisierten Schwingungsformen des Benzol-Modelles. Oben die Raman-aktiven, im doppelt gerahmten Mittelfeld die Raman- und ultrarot-inaktiven, unten die ultrarot-aktiven Schwingungen.

⁶ E. B. WILSON, Physic. Rev. 45 (1934) 706.

Die Γ - und ω -Frequenzen gehören zu Ketten-, die γ -, δ -, ν -Frequenzen zu CH-Schwingungen. Schwingungsformen, die nicht durch einen Vertikalstrich getrennt sind, entarten in D_{6h} und sollten in C_{2v} in zwei verschiedene Frequenzen aufspalten.

a) Die Raman-aktiven (ultrarot-inaktiven) Schwingungsformen.

Bezüglich der Zuordnung der im Ramanspektrum beobachteten Frequenzen zu den betreffenden Schwingungsformen des oberen Teiles von Fig. 1 dürfte keinerlei Zweifel bestehen. Es gilt:

	$\omega_{1,2}$	$\gamma_{2,3}$	ω_4	$\delta_{3,4}$	$\omega_{7,8}$	$\nu_{5,6}$	ν_3
I	605·6	848·9	991·6	1178·0	1584·8+1606·4	3046·8	3061·9
II	606	850	992·2	1176	1584 +1605	3047	3063

Die unter I angegebenen Zahlenwerte wurden von ANGUS etc.³ durch Mittelung über eigene und von SÖDERQVIST⁷, DABADGHAO⁸, NISI⁹, MESNAGE¹⁰, KLIT-LANGSETH¹¹ angegebene Ramanfrequenzen erhalten. Unter II stehen die Zahlen, die im Anhang durch Zusammenziehen von 5 Streuspektren und durch Mittelung über alle Einzelwerte gewonnen wurden; so daß z. B. der Wert 1176 ein gewichtetes Mittel aus 22 Einzelablesungen darstellt. Wir möchten nicht sagen, daß den Zahlen II ein wesentlich größeres Gewicht zukommt; doch halten wir sie mindestens gleichwertig mit den Zahlen I. Dezimalstellen anzugeben erscheint uns jedoch — abgesehen von so scharfen Linien wie etwa ω_4 — als eine Überschätzung der erreichbaren Genauigkeit und nur gerechtfertigt, wenn es sich um Differenzen benachbarter Frequenzen handelt. So schwankt, um ein Beispiel zu sagen, bei den von ANGUS etc.³ zur Mittelbildung herangezogenen „Präzisionsmessungen“ der Frequenzwert $\delta_{3,4}$ zwischen 1175·6 und 1180·2, also um $4·6\text{ cm}^{-1}$. Der mittlere Fehler des aus 6 Beobachtungen gebildeten Mittels beträgt in diesem Falle $\pm 0·64$, so daß nicht einmal die Einerstelle gesichert und die Angabe der ersten Dezimalstelle somit sinnlos ist.

Die Verdopplung der Frequenz $\omega_{7,8}$ wird nach WILSONS Vorschlag¹² nun allgemein auf FERMI-Resonanz zwischen dem

⁷ A. SÖDERQVIST, Z. Physik 59 (1930) 446.

⁸ B. DABADGHAO, Indian J. Physics 5 (1930) 207.

⁹ C. NISI, Japan J. Physics 6 (1930) 1.

¹⁰ D. MESNAGE, J. Physique Radium 2 (1931) 403.

¹¹ A. KLIT u. A. LANGSETH, Nature 135 (1935) 956.

¹² E. B. WILSON, Physic. Rev. 46 (1934) 146.

Grundton $\omega_{7,8} \sim 1592$ und dem Kombinationston $\omega_{1,2} + \omega_4 = 1598$ zurückgeführt. Die Resonanz bewirkt, daß statt einer starken Grundfrequenz (1592) und einer schwachen Kombinations-Frequenz (1598) zwei nahe gleich starke (Intensitätsverhältnis zirka 1'3:1'1) Linien mit den auseinandergeschobenen Frequenzwerten 1584 und 1605 auftreten. Die Symmetriebedingung ist erfüllt, indem $E_g^+ + A_{1g}(\omega_{1,2} + \omega_4)$ von gleicher Symmetrie ist wie $E_g^+(\omega_{7,8})$. In C_6D_6 , wo mit $\omega_{1,2} + \omega_4 = 1524$ und $\omega_{7,8} = 1553$ die nötige Frequenzgleichheit nicht erfüllt ist, fehlt die Aufspaltung.

Die oben gegebene Zuordnung ist durch Modellrechnungen (KOHLRAUSCH¹³, MANNEBACK¹⁴, LORD-ANDREWS¹⁵), durch die Erfüllung der „Produktregel“ zwischen den Frequenzen von C_6H_6 und C_6D_6 (ANGUS etc.³, KLIT-LANGSETH¹¹, LANGSETH-LORD¹⁶) und durch die Erfüllung der Auswahlregeln für den Gaszustand sowie durch die Polarisationsverhältnisse im Ramanspektrum des flüssigen Zustandes gestützt. Was die letzteren anbelangt, so sind die verlässlichsten der vorliegenden Messungsergebnisse in der oberen Hälfte der Tab. 1 zusammengestellt, deren untere Hälfte Angaben über die gemessenen Relativ-Intensitäten enthält. Die Zahlen stammen von: I. SIMONS¹⁷, II. CABANNES-ROUSSET¹⁸, III. RAO¹⁹, IV a und IV b ANGUS etc.³, Va und Vb WITTEK¹, Vc vorliegende Arbeit (große Dispersion), VI CABANNES-DAURE²⁰ (aus Messungen der Zirkularpolarisation), VII MESNAGE¹⁰, VIII CARRELLI-WENT²¹.

An die ρ -Werte der Tab. 1 knüpft sich nun die folgende Fragestellung: Tatsache ist, daß (vgl. w. u.) im *flüssigen* Benzol das für ein Molekül mit Symmetriezentrum gültige „Alternativ-Verbot“ insoferne durchbrochen wird, als nur in Streuung aktive Schwingungen auch in Absorption, nur in Absorption aktive oder überhaupt unbeobachtbare Schwingungen auch im Raman-effekt, wenn auch als im allgemeinen nur sehr schwache Linien beobachtet werden. Es sieht also so aus, als ob durch die zwischenmolekularen Felder die Symmetrie des Systems gestört und

¹³ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 23 (1935) 624; Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 305.

¹⁴ C. MANNEBACK, Ann. de Bruxelles 55 (1935) 237.

¹⁵ R. C. LORD u. D. H. ANDREWS, J. physic. Chem. 41 (1937) 149.

¹⁶ A. LANGSETH u. R. C. LORD, Medd. Danske Vidensk. Selsk. 16 (1938) Nr. 6.

¹⁷ L. SIMONS, Soc. Fenn. Comm. 6 (1932) Nr. 13.

¹⁸ J. CABANNES u. A. ROUSSET, Ann. de phys. 19 (1933) 229.

¹⁹ A. V. RAO, Z. Physik 97 (1935) 154.

²⁰ J. CABANNES u. P. DAURE, C. R. Acad. Sci. Paris 208 (1939) 1700.

²¹ A. CARRELLI u. J. J. WENT, Z. Physik 76 (1932) 236.

herabgesetzt würde. In diesem Falle müßten auch depolarisiert zu erwartende Linien unter Umständen polarisiert auftreten. In der Tat haben die englischen Autoren³ den Umstand, daß ihre ρ -Werte (Zeile IV *a* in Tab. 1) für die depolarisiert zu erwartenden Linien 606, 850, 1176, 1592 durchwegs zu klein ausfielen,

Tab. 1. Polarisations- und Intensitätsverhältnisse in Benzol
(A_{1g} , E_g^+ , E_g^-).

	606	850	992	1176	1584	1605	3047	3063
Depolarisation								
I	0·86	—	0·07	0·89	0·89	0·87	—	0·34
II	dp	dp	0·07	dp	dp	dp	dp	0·40
III	0·95	—	0·05	0·98	0·85	0·75	0·88	0·30
IV <i>a</i>	0·81	0·77	0·09	0·70	0·81	0·81	dp	0·4
V <i>a</i>	$0·84 \pm 0·02$	$0·88 \pm 0·03$	$0·06 \pm 0·01$	$0·81 \pm 0·03$	$0·84 \pm 0·02$	—	—	$0·32 \pm 0·01$
VI	0·85	0·85	—	0·85	0·80	0·80	(0·7)	—
Intensität								
VII	1·5	0·7	10	—	1·0	1·0	3·6	6
VIII	1·2	0·85	10	2·2	1·6	—	—	6
IV <i>b</i>	1·8	0·9	10	2·0	1·7	1·4	4·4	7·8
V <i>b</i>	1·4	0·4	10	1·5	1·2	—	—	4·3
V <i>c</i>	1·3	0·5	10	1·5	1·2	1·0	—	—

nicht mit einem systematischen Fehler ihrer Anordnung, sondern mit einer Störung der Benzolsymmetrie in Zusammenhang gebracht. Wir jedoch (vgl. KOHLRAUSCH-PAULSEN⁵, WITTEK¹) stehen auf dem Standpunkt, daß die Beobachtungsgenauigkeit (vgl. den in Zeile V *a* angegebenen durchschnittlichen Fehler der Mittelwerte aus 11 Einzelmessungen) bei den üblichen Polarisationsmethoden mit natürlichem Erregerlicht für eine solche Schlußfolgerung keineswegs hinreicht. Nun haben aber CABANNES-DAURE²⁰ mit zirkular polarisiertem Erregerlicht gearbeitet und aus dem Umkehrfaktor $P = \rho/(1-\rho)$ die ρ -Werte bestimmt. Diese Methode ist für die Messung von depolarisierten ($\rho = 6/7$) Linien wesentlich empfindlicher, weil $dP/d\rho = 1/(1-\rho)^2$ ist und daher eine kleine Änderung von $\rho = 6/7$ eine 49mal größere Änderung von P nach sich zieht. Wie man aus Tab. 1, Zeile VI entnimmt, wurden dabei zwar richtige Werte für 606, 850, 1176, aber zu kleine Werte für 1592 gefunden. Aber auch dies scheint uns solange nicht als ein Beweis für die Auswirkung einer Symmetriestörung zu werten zu sein, als nicht erklärt ist, warum von den

beiden zum Typus E_g^+ gehörigen entarteten Kettenschwingungen $\omega_{1,2}$ und $\omega_{7,8}$ nur die letztere mit einem zu kleinen ρ auf die Symmetriestörung reagiert.

b) Die „Feinstruktur“ der Linie $\omega_4 = 992$.

Zuerst waren es WEILER²² und MESNAGE¹⁰, die mit größerer Dispersion arbeitend einen Trabanten der Linie 992 mit $\Delta\nu=981$ meldeten. Etwas später gab GERLACH²³ den richtigen Wert (Verschiebung gegen 992 um 6 bis 7 cm^{-1}) an und schlug auch die richtige Deutung als eine zum isotopen Molekül $\text{C}_6^{12}\text{C}^{13}\text{H}_6$ gehörige ω_4 -Schwingung vor. Dann folgten bald die Messungen von HOWLETT²⁴ (6-Prismen-Spektrograph mit einer Lineardispersion von etwa 20 cm^{-1}/mm), dessen Ergebnisse dann mehrfach be-

Tab. 2. Die „Feinstruktur“ von ω_4 .

Zuordnung	1584—606	ω_4 (C^{13})	ω_4	1605—606	ω_3 (C^{13})
HOWLETT ²⁴	980·3 (5)	983·9 (5)	992·2 (10)	998·5 (5)	1005·3 (0)
BLOCH-BLOCH ²⁵	978·5 (0)	983·8 (2)	992·2 (20)	999·0 (1)	1006·0 (0)
GRASSMANN-WEILER ²⁶	979 (1)	984 (2)	992·5 (15)	999 (1·5)	1005 (0·5)
EPSTEIN-STEINER ²⁷	978·6	983·3	992·2	999·1	1004·8
ANANTHAKRISHNAN ²⁸	979 (0·5)	984 (1)	992·5 (10)	998 (1)	1006 (0·5)
LANGSETH-LORD ²⁹	979·6 (0·5)	983·8 (1)	992·5 (10)	997·9 (1)	1005·5 (0·1)
CABANNES-DAURE ³⁰	979·5	983·9	992·5	997·5	1004·6
Graz	979·7 (1·5)	984·4 (5)	992·2 (15)	998·2 (3·5)	1005·7 (1·?)
Mittel	979·3	983·9	992·3	998·4	1005·4
Erwartung	978 (0·5)	986·0 (0·5)	(992·3) (10)	999 (10)	1003 (0·1)

stätigt wurden. In Tab. 2 sind die wichtigsten Angaben zusammengestellt. Außer den in Tab. 2 genannten Autoren wäre noch auf SPECCHIA-SCANDURRA³⁰ und BHAGAVANTAM³¹ zu verweisen.

Was die Deutung der Linien anbelangt, so wurde sie am eingehendsten von LANGSETH-LORD²⁹ behandelt. Nach ihnen ge-

²² J. WEILER, Z. Physik **69** (1931) 586.

²³ W. GERLACH, Ber. Bayr. Akad. Wiss. 1932, S. 39.

²⁴ L. E. HOWLETT, Nature **128** (1931) 796; Canad. J. Res. **5** (1931) 572.

²⁵ L. BLOCH u. E. BLOCH, C. R. Acad. Sci. Paris **196** (1933) 1787.

²⁶ P. GRASSMANN u. J. WEILER, Z. Physik **86** (1933) 321.

²⁷ H. EPSTEIN u. W. STEINER, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 131.

²⁸ R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **3** (1936) 52.

²⁹ A. LANGSETH u. R. C. LORD, J. chem. Physics **6** (1938) 203.

³⁰ O. SPECCHIA u. G. SCANDURRA, Nuovo Cimento **12** (1935) 129.

³¹ S. BHAGAVANTAM, Proc. Indian Acad. Sci. **2** (1935) 86.

hören 979 und 998 zu Kombinationstönen (vgl. die 1. Zeile von Tab. 2); ihr gegenseitiger Abstand von 19.1 cm^{-1} entspricht so ziemlich dem Abstand 21 cm^{-1} der wegen ihrer Breite und Verwaschenheit nur wenig genau zu messenden Linien 1605—1584. Ihre Intensität hängt erstens von der durch den BOLTZMANN-Faktor bestimmten Häufigkeit für die Besetzung der Schwingungsniveaus 606, andererseits vom Intensitätsverhältnis $J(1584)/J(1605)$ ab. Für letzteres ergibt sich nach Tab. 1 im Durchschnitt 1.2. Danach bestimmen sich nach LANGSETH-LORD die Erwartungswerte für die relativen Intensitäten (vgl. die letzte Zeile in Tab. 2). Beide Linien wurden von CABANNES-DAURE²⁰ polarisiert gefunden, wie es einem Übergang $E_g^+ \rightarrow E_g^+$ entspricht.

Die Linien 984 und 1005 werden als zum isotopen Molekül $C_5^{12}C^{13}H_6$ gehörig angesehen, und zwar erstere zur totalsymmetrischen Schwingung ω_4 , letztere zu der im Benzol (D_{6h}) selbst unbeobachtbaren, in dem bei Anwesenheit von C^{13} niedersymmetrischen (C_{2v}) Benzol aber erlaubten und totalsymmetrischen Schwingung ω_3 . Die Verschiebung gegenüber den Stammlinien ω , die in Benzol bei 992.2 und schätzungsweise 1009 bis 1010 liegen, ist im Wesentlichen durch das Massenverhältnis, also durch $78/79$ bestimmt und sollte $\omega(1 - \sqrt{78/79})$ (vgl. dazu CHENG-HSUEH-WU³² und LANGSETH-LORD²⁹) betragen. Daß beide Linien einen gegen die Erwartung zu großen Abstand voneinander haben, führen LANGSETH-LORD auf die Resonanz-Abstoßung der in $C_5^{12}C^{13}H_6$ nun gleichsymmetrisch gewordenen Schwingungen zurück. Für die Summe $J(984) + J(1005)$ der Intensitäten ist das Häufigkeitsverhältnis der Isotopen ($C^{12}:C^{13} = 98.9:1.1$) sowie der Umstand maßgebend, daß zur Bildung von $C_5^{12}C^{13}H_6$ sechs Möglichkeiten bestehen. Diese Summe sollte also rund 6% von $J(992)$ betragen. Das Intensitätsverhältnis $J(1005)/J(984)$ wird durch die Resonanz zwischen 984 und 1005 bestimmt, die ihrerseits durch die erwähnte Resonanzabstoßung gemessen wird. So konnten LANGSETH-LORD die in Tab. 2, letzte Zeile, eingetragenen Erwartungswerte für die Intensitäten der betreffenden Frequenzen ableiten. Für die fast die ganze Intensität tragende Hauptlinie 984 wurden von CHENG-HSUEH-WU³² sowie von RAO³³ sorgfältige Relativmessungen vorgenommen, die $J(984)/J(992) = 5/100$ bzw. $6/100$ ergaben. Von CABANNES-DAURE²⁰ wurden die

³² H. C. CHENG, C. F. HSUEH u. T. Y. WU, J. chem. Physics 6 (1938) 8.

³³ B. S. R. RAO, J. chem. Physics 6 (1938) 343.

ρ -Werte gemessen und, ebenfalls in Übereinstimmung mit der Erwartung, zu $\rho(984) \sim 0.1$, $\rho(1005) \sim 0.2$, also ähnlich wie für $\rho(992)$ gefunden.

Somit wäre die „Feinstruktur“, soweit sie in Tab. 2 enthalten ist, im wesentlichen geklärt. Jedoch ergaben sich Komplikationen: Schon EPSTEIN-STEINER²⁷ vermerkten das Vorhandensein eines weiteren Satelliten bei 996.2; CABANNES-DAURE²⁰ geben sogar deren 5 an: 988.4, 990.2, 994.5, 996.2, 999.6. Eine Erklärung hierfür wurde u. W. bisher noch nicht versucht.

c) Die ultrarot-aktiven (Raman-inaktiven) Schwingungen.

Es handelt sich um die zur Klasse A_{2u} gehörige Einfachschwingung γ_6 und drei zur Klasse E_u^- gehörigen Doppelschwingungen $\delta_{5,6}$, $\omega_{5,6}$, $\nu_{1,2}$ (vgl. Fig. 1, unterhalb des Doppelrahmens). Ihnen entsprechen die vier an Benzoldampf beobachteten Hauptabsorptionsstellen 671 (γ_6), 1037 ($\delta_{5,6}$), 1485 ($\omega_{5,6}$), 3080 ($\nu_{1,2}$), die unter Erfüllung der Produktregeln im schweren Benzol verschoben werden nach 503, 813, 1333, 2294. Zwei dieser Linien treten trotz Verbot auch im Ramanspektrum des flüssigen Benzols als schwache Linien auf, nämlich 1033(0), 1480(0).

d) Die im Raman-Effekt und in Absorption unbeobachtbaren Schwingungen.

Es sind dies sieben Einfach- und zwei Doppelschwingungen, deren Formen in Fig. 1 innerhalb des Doppelrahmens eingezeichnet sind. Soweit dieselben nur von solchen Modellkonstanten abhängen, die aus den beobachtbaren Schwingungen ermittelt werden können, kann man ihre ungefähre Lage vorausberechnen. Dies wurde von KOHLRAUSCH¹³ und LORD-ANDREWS¹⁵ mit Hilfe der für ein einfaches Valenzkraftmodell gültigen WILSONschen⁶ Frequenzformeln, von ANGUS etc.³ auf anderem Wege durchgeführt. LANGSETH-LORD¹⁶ dagegen stützen sich vorwiegend auf die an deuterierten Benzolen gewonnenen Ergebnisse, aus denen sie nach getroffener Zuordnung — deren Richtigkeit ist Bedingung für die Richtigkeit des Schlusses — mit Hilfe des Produkt-Theorems auf die Lage von sieben der unbeobachtbaren Benzol-Frequenzen zurückschließen. Die so erhaltenen Erwartungen, die von einander oft beträchtlich abweichen, sind in Tab. 3 eingetragen.

Tab. 3. Erwartungswerte für die unbeobachtbaren Benzolfrequenzen.

Schwingungs-Typus	E_u^+ $\Gamma_{1,2}$	B_{2g} Γ_3	E_u^+ $\gamma_{4,5}$	B_{1u} ω_3	B_{2g} γ_1	B_{2u} δ_2	A_{2g} δ_1	B_{2u} ω_9	B_{1u} ν_4
KOHLRAUSCH ⁶	—	—	—	1000	—	1094	1258	1852	3056
LORD-ANDREWS ⁸	406	538	1160	1008	1520	1145	1190	1854	3063
ANGUS etc. ³	tief	tief	890	766	1000	1145	1240	1720	3062
LANGSETH-LORD ¹⁰	406	664	845	1010	1048	—	1195	—	3060
Neuer Vorschlag	~ 406	~ 500	690	1009	~ 780	~ 1320	~ 1400	?	3060

In der untersten Zeile sind jene Werte angegeben, die wir vorschlagen möchten. Unter ihnen sind zunächst $\omega_3 = 1009$ und $\nu_4 = 3060$, die wir für nahezu sicher halten: Was ν_4 anbelangt, kann die Modellrechnung kaum wesentliche Fehler machen; was ω_3 betrifft, so ist sein Wert durch Auftreten und Lagenkonstanz in den Mono-, meta-di- und symm. tri-substituierten Benzolen, durch die Erklärung dieses Verhaltens (KOHLRAUSCH ^{13, 34}) und die zugehörige Modellrechnung (BURKARD ³⁵) betreffend Frequenz und Schwingungsform, sowie durch die Beobachtungen an D-Derivaten und deren Erklärung (KLIT-LANGSETH ³⁶) gleichfalls aufs beste gestützt.

$\Gamma_{1,2} = 406$ wird als schwache Linie im flüssigen Benzol trotz Verbot beobachtet; im ähnlich gebauten Pyridin, wo wegen der niedrigeren Symmetrie Beobachtbarkeit und Aufspaltung eintreten sollte, werden in der Tat zwei Linien 377 (0) und 402 (1) gefunden; ebenso in den Monobenzolen (vgl. w. u.). Thermische Überlegungen (LORD-ANDREWS ¹⁵) lassen gleichfalls eine Grundschwingung in diesem Frequenzgebiet erwarten. Allerdings wenden CABANNES-DAURE ²⁰ ein, daß zum Unterschied von den ebenfalls im Ramaneffekt nicht erlaubten und doch beobachtbaren Frequenzen 690 und 1037 die Linie 406 depolarisiert erscheine; „jedenfalls ist der Faktor P größer als 1“. Da nun erst ein $P \sim 6$ einem $\rho = 6/7$ entspricht und da man gar nichts darüber weiß, welche Folgen die Symmetriestörung nach sich zieht, erscheint uns der Einwand nicht schwerwiegend.

Nach den bisher in den Abschnitten *a, b, c, d* besprochenen Zuordnungen ist über alle im Benzolspektrum (Anhang) gege-

³⁴ K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. 25 (1937) 635.

³⁵ O. BURKARD, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 365.

³⁶ A. KLIT u. A. LANGSETH, J. chem. Physics 5 (1937) 925.

benen Frequenzen im Intervall Null bis 1800 — Frequenzen größer als 1800 kommen nur für Obertöne und $\nu(\text{CH})$ -Schwingungen in Frage — verfügt, bis auf:

690(1), 781($1/2$), 825(1), 1320(0), 1403(1), 1444(0), 1697(1).

Von diesen können $1444 \sim 606 + 850 = 1456$, $1697 \sim 2 \cdot 850 = 1700$ als Kombinationstöne angesehen werden. In Bezug auf die Mehrzahl der restlichen Linien, nämlich 690, 781, 1320, 1403 spricht, wie im folgenden gezeigt werden soll, einiges dafür, daß es sich bei ihnen wahrscheinlich um „unbeobachtbare“ Grundtöne (vgl. Tab. 3) handelt.

B. Benzolmonoderivate.

Zählt man die Zahl der Ketten (Γ, ω)- und $\text{CH}(\gamma, \delta, \nu)$ -Schwingungen, die zu den 4 Klassen A_1, A_2, B_1, B_2 der Symmetriegruppe C_{2v} einerseits in einem „monogestörten“ Benzol C_6H_6 , andererseits im Mono-Derivat $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{X}$ und drittens im Radical C_6H_5 gehören, dann ergibt sich:

Klasse	σ_x	σ_y	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{X}$	C_6H_5
A_1	s	s	$p, a: 5\omega + 2\delta + 4\nu;$	$6\omega + 2\delta + 3\nu;$	$5\omega + 2\delta + 3\nu$
A_2	as	as	$dp, ia: 1\Gamma + 2\gamma$	$1\Gamma + 2\gamma$	$1\Gamma + 2\gamma$
B_1	as	s	$dp, a: 4\omega + 4\delta + 2\nu;$	$5\omega + 3\delta + 2\nu;$	$4\omega + 3\delta + 2\nu$
B_2	s	as	$dp, a: 2\Gamma + 4\gamma$	$3\Gamma + 3\gamma$	$2\Gamma + 3\gamma$

Dabei wurde σ_y als Molekülebene, σ_x als zweite, durch H-C-C-X gelegte Symmetrieebene angesetzt. Aus obigem folgt, daß beim Ersatz eines H-Atomes durch X in den Klassen A_1 bzw. B_1 bzw. B_2 jeweils eine ν - in eine ω - bzw. eine δ - in eine ω - bzw. eine γ - in eine Γ -Schwingung übergeht und dafür im Radical jeweils eine ω -, ω -, Γ -Schwingung verschwindet.

Im folgenden wird nun der Versuch erneuert, das nun verbesserte Beobachtungsmaterial über die Spektren der Monoderivate in einen spektralen Übergang Benzol $\text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow$ Radical C_6H_5 möglichst widerspruchslös einzufügen und dadurch sowohl eine möglichst gesicherte Zuordnung der Frequenzen, als auch neue Anhaltspunkte für die Lage der im Benzol unbeobachtbaren Frequenzen zu erhalten. Dabei sollen bekanntlich die Übergangslinien in jener Richtung von höheren zu tieferen Frequenzen verlaufen, in der die Charakteristik f/ν (und gleichzeitig d/ν und g/ν) der Substituentenbindung abnimmt. Überdies sollen sich

Übergangslinien, die Schwingungen gleicher Rasse verbinden, nicht überkreuzen.

Eine bereits geordnete Übersicht über das die Monobenzole betreffende Zahlenmaterial bieten die Tabellen 4a und 4b. Es sind in jedem Kästchen angegeben: Zuerst die Frequenz, dann (soweit vorhanden) die photometrisch bestimmte relative Intensität J (die Spektren sind an der Stelle y , d. i. $\omega \sim 1600$, einander in bezug auf die Intensitäten angeglichen) und der Polarisationsfaktor ρ ; eckig geklammerte Werte von J und ρ sind irgendwie gestört und unsicher. Fehlen die photometrischen J -Messungen, so sind sie ersetzt durch rund geklammerte subjektive Schätzwerte (00... *sehr* schwach, etc., bzw. m... mittel, st... stark) in der üblichen Schätzungsskala. Am Kopf des Kästchens ist die noch zu besprechende Zuordnung vorweggenommen; in der ersten Zeile steht links die Klasse der Schwingung (A_1 , A_2 , B_1 , B_2 in C_{2v}), rechts eine Kästchen-Bezeichnung (a bis z), die die Ausdrucksweise in der Diskussion erleichtern soll. In der zweiten Zeile steht links jene Benzol-Schwingung, aus der sich die betreffenden Monobenzol-Schwingungen ableiten, rechts jene Radikal-Schwingung, in die sie für $f/\nu = 0$ übergehen.

In den Tabellen nicht enthalten sind jene Frequenzen, die man mit einiger Sicherheit inneren Schwingungen des Substituenten zuordnen kann; nämlich: In Anilin $\nu(\text{NH}_2) = 3359$ (2 sb, doppelt?); in Phenol $\nu(\text{OH}) = 3520$ (0?, sb); in Thiophenol $\nu(\text{SH}) = 2566$ (8b) und (wahrscheinlich) $\delta(\text{SH}) = 920$ (3sb), in Toluol $\delta(\text{CH}_3) = 1379$ (4) und 1445 ($1/2$), $\nu(\text{CH}_3) = 2870$ (2b), 2920 (5b), 2979 (3) und wahrscheinlich 3034 (4b), welche Frequenz mit einer schwachen $\nu(\text{CH})$ -Frequenz des Phenyl-Restes zusammenzufallen scheint.

In den zwei unteren Feldern der Tab. 4b sind einerseits überzählige Frequenzen eingetragen, die man als Kombinationstöne deuten kann, andererseits solche, für die eine Erklärung fehlt und die keine derartige Zusammengehörigkeit aufweisen, daß ihre Unterbringung in einem gemeinsamen Kästchen sinnvoll erscheint.

Der im Ramaneffekt erhaltene Befund ist zu ergänzen durch den in Absorption gewonnenen; LECOMTE³⁷ bearbeitete das Gebiet von $500\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$, BARCHEWITZ-PARODI³⁸ jenes von

³⁷ J. LECOMTE, J. Physique Radium 8 (1937) 489.

³⁸ P. BARCHEWITZ u. M. PARODI, J. Physique Radium 10 (1939) 143.

Tab. 4a. Die Schwingungsspektren von $C_6H_5 \cdot X$.

X	B_2 $\Gamma_1(406) \rightarrow 0$ <i>a</i>			B_1 $\omega_2(606) \rightarrow 0$ <i>b</i>			A_2 $\Gamma_2(406)$ <i>c</i>		B_2 $\Gamma_3(500) \rightarrow 406$ <i>d</i>		B_2 $\gamma_6(671) \rightarrow 500$ <i>e</i>		
NH ₂	233	16	0·83	388	15	0·78	415	(0)	—		504	(00)	
OH	240	54	0·79	—	—	—	412	(0)	451	(00)	507	(1/2)	
F	241	154	0·83	368	—	—	407	(00)	verdeckt		496	(2)	
CH ₃	216	94	0·68	344	18	1·22	405	(0)	verdeckt		verdeckt		
Cl	196	150	0·66	297	23	0·72	verdeckt		467	(0)	verdeckt		
SH	188	49	0·73	280	14	0·80	verdeckt		461	(0)	516	(0)	
Br	181	201	0·71	254	[29]	[0·65]	409	(00)	460	(00)	502	(00)	
J	166	149	0·76	220	[24]	[0·53]	398	(0)	450	(00)	verdeckt		
	A_1 $\omega_1(606) \rightarrow 0$ <i>f</i>			B_1 $\delta_6(1033) \rightarrow 606$ <i>g</i>			B_2 u. A_2 $\gamma_{4,5}(690)$ <i>h</i>		B_2 $\gamma_1(781)$ <i>i</i>				
NH ₂	531	14	0·75	619	13	0·76	690	(m.)	ultrarote Absorption		758	[11]	[0·65]
OH	532	38	0·72	617	34	0·84	690	(st.)			756	[22]	[0·60]
F	519	61	0·60	612	46	0·92	680	(st.)			759	[24]	[0·54]
CH ₃	521	58	0·60	623	46	1·08	690	(m.)			730	13	—
Cl	418	77	0·28	615	31	0·74	680	(m.)			741	7	—
SH	413	22	0·34	615	14	0·69	nicht bearbeitet				734	8	—
Br	315	177	0·24	614	[30]	[0·68]	680	(m.)			737	9	—
J	266	282	0·26	613	22	0·78	680	(m.)			731	7	—
	A_1 $\omega_4(992) \rightarrow 606$ <i>j</i>			A_2 u. B_2 $\gamma_{2,3}(850)$ <i>k</i>			<i>l</i>	<i>m</i>	A_1 $\omega_3(1009) \rightarrow 992$ <i>n</i>				
NH ₂	818	68	0·11	833	30	—	886	(0?)	988	3	994	103	0·08
OH	812	102	0·13	829	26	—	891	(00)	990	—	1001	164	0·07
F	807	135	0·12	831	20	—	900	(0?)	997	90	1010	244	0·07
CH ₃	786	121	0·12	843	7	0·89	897	(1)	993	14	1004	197	0·07
Cl	702	60	0·21	832	8	—	verdeckt		987	13	1002	225	0·05
SH	698	20	0·22	836	4	—	897	(2)	991	7	1000	136	0·07
Br	673	50	0·12	832	8	0·60	906	(1/4?)	990	15	1001	266	0·05
J	654	52	0·11	838	3	—	verdeckt		988	9	999	216	0·08
	A_1 $\delta_5(1033) \rightarrow 1009$ <i>o</i>			<i>p</i>	B_1 u. A_1 δ_4 u. $\delta_3(1176)$ <i>q</i> u. <i>r</i>			A_1 $\omega_6(1485) \rightarrow 1033$ <i>s</i>					
NH ₂	1027	42	—	—	1154	(5)	+1171	(3)	15	0·82	1277	21	0·16
OH	1026	45	1072	(1)	1152	(3)	+1167	(4)	31	0·64	1250	15	p
F	1024	77	1068	(2)	1157	(10)			65	0·65	1218	59	0·15
CH ₃	1030	109	1085	(0)	1155	(2)	+1177	(1)	[29]	[0·64]	1208	73	p
Cl	1024	121	—	—	1157	(3)	+1174	(1)	9	0·50	1083	71	0·10
SH	1025	43	1070	(0)	1154	(5)	+1180	(4)	14	0·78	1092	35	0·20
Br	1020	94	verdeckt		1158	(4)	+1176	(4)	26	0·59	1071	45	0·15
J	1017	113	verdeckt		1156	(3)	+1175	(2)	22	0·63	1061	16	0·35

Tab. 4b. Die Schwingungsspektren von $C_6H_5 \cdot X$ (Fortsetzung).

X	t	B_1 u δ_2 (1320)	B_1 v δ_1 (1403)	B_1 w ω_5 (1485)	A_1 x $\omega_7 \rightarrow 1485$	B_1 u. A_1 ω_8 (1600) u. ν_8 (3047) $\rightarrow 1600$	y
NH ₂	verdeckt	1340 (1/2)	1389 (1/2)	1431 (1/2)	1498 (1)	1600	50 0'61
OH	verdeckt	1332 (00)	1381 (00)	1428 (00)	1498 (1/2)	1595 (6)+1604 (6)	50 0'74
F	1267 (0)	—	1370 (1/2)	—	1496 (2)	1596 (6)+1603 (6)	50 0'77
CH ₃	1278 (0)	1321 (00)	verdeckt	1433 (1/2)	1502 (0)	1585 (2)+1604 (4)	50 0'81
Cl	1263 (0)	1322 (1/2)	1372 (0)	1443 (1)	1479 (1)	1582	50 0'68
SH	1263 (1)	1327 (1/2)	1376 (1)	1440 (1)	1481 (1)	1583	50 0'74
Br	1263 (0)	1319 (1/2)	1365 (1/2)	1441 (1)	1472 (1/2)	1577	50 0'82
J	1255 (0)	1318 (1)	1361 (1/2)	1436 (1)	1469 (1)	1571	50 0'80

	z $g+n$	ν (CH)-Frequenzen					$2y$
NH ₂	1619 (2)	—	—	3050 (6b) +3073 (2)	[0'49]		3202 (1/2)
OH	—	2991 (1/2)	3027 (0)	3047 (5b) +3063 (8b)	0'40		3195 (0)
F	1626 (0)	2985 (1b)	3027 (3)	3072 (12b)+3084 (6)	0'40		3185 (4)
CH ₃	1623 (0)	3001 (1/2)	3034(4b?)	3051 (7b) +3067 (4b)	0'38		3169 (1/2)
Cl	1614 (00)	3005 (1/2)	3024 (0)	3051 (4) +3067 (10)	0'31		3163 (1)
SH	—	3005 (0)	3028 (2)	3048 (12) +3056 (10)	0'37		3163 (00)
Br	1614 (0)	3003 (0)	3022 (1)	3056 (4) +3065 (10)	0'38		3155 (2)
J	1619 (0)	2999 (0)	—	3048 (4) +3070 (4)	0'40		3137 (1)

	weitere Kombinationsfrequenzen							
	$f-a$	$2a$	$a+i$	$f+j$	$b+n$	$2j$	$i+k$	$2k$
NH ₂								1656 (1/2)
OH								
F	274 (00?)							
CH ₃	294 (00?)			1301 (00)				
Cl		382 (00)	934 (0)	1121 (2)	1294 (00)	1399 (0)	1563 (1)	
SH				1118 (6?)	—	1396 (00)	1550 (0)	
Br		365 (1 b)						1667 (0)
J		321 (0)						1666 (0)

	weitere nicht zugeordnete Frequenzen
NH ₂	268 (00); 1464 (1) ; 1703 (1/2); 2928 (1/2);
OH	786 (0) ; 1014 (0?); 1466 (0) ; 3085 (1/2?);
F	1295 (1/2); 1301 (1/2); 2618 (1) ;
CH ₃	814 (1/2); 977 (1/2); 1189(00);
Cl	1013 (0?); 2545 (0) ; 2562 (0) ; 3132 (0?);
SH	662(0?); 844 (0) ;
Br	2293 (0?); 2333 (0) ; 2477 (0?); 2560 (0);
J	1181 (0?); 1598(00?); 1716 (00); 2236 (0);

100—600 cm^{-1} . Nach ihnen sind ultrarot aktiv die Linienfolgen $a, b, d(?)$, $f, g, h, i, j, k, l, m+n+o, p^?$, $q+r, s$. Inaktiv scheinen zu sein c und e . Im Ramaneffekt wird nur h nicht beobachtet.

Einen zeichnerischen Überblick über den vorgeschlagenen spektralen Übergang bietet Fig. 2. Die Bezeichnungen im „monogestörten“ Benzol entsprechen denen der Fig. 1 (jeweilige 2. Zeile daselbst). Unbeobachtbare Linien sind längsgestrichelt eingetragen, depolarisiert zu erwartende oder beobachtete durch Querstrichlierung gekennzeichnet. Die in den Monoderivaten längs-strichliert eingezeichneten Linien h wurden nur in Absorption beobachtet. Das Spektrum für Monodeutero benzol stammt von LANGSETH-LORD¹⁶. — Die Linienbezeichnung in den Monobenzolen entspricht jener der Kästchen in Tab. 4a, b.

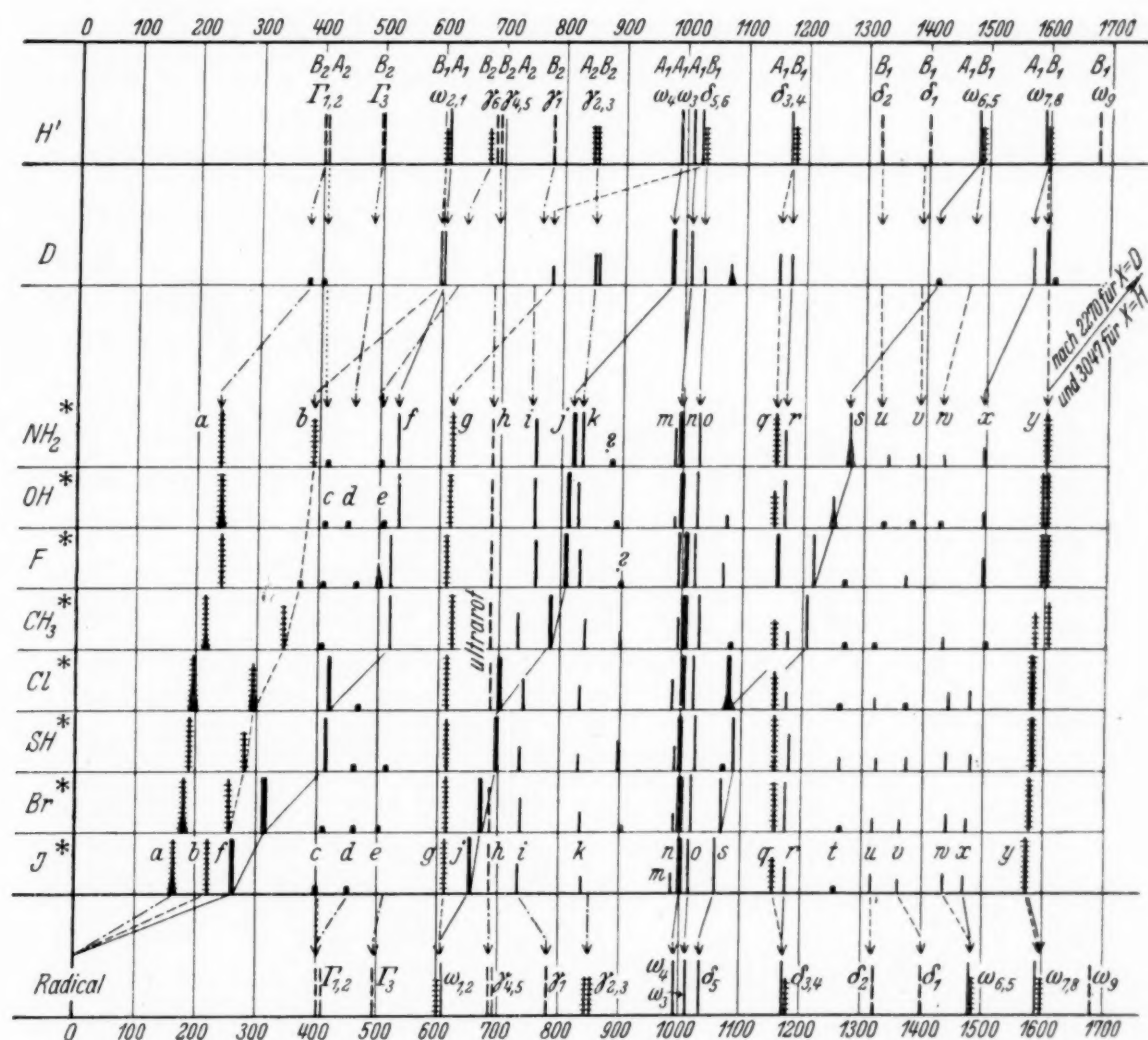


Fig. 2. Der spektrale Übergang Benzol \rightarrow Monobenzol \rightarrow Phenyl (Radical). Der Übergang zwischen den zu den Klassen A_1, B_1, A_2, B_2 gehörigen Linien wird durch ausgezogene, strichlierte, punktierte, strichpunktierte Linien durchgeführt.

Dieser spektrale Übergang wird nun im Folgenden näher besprochen; und zwar in 4 Gruppen, die sich auf die 4 Klassen A_1 , B_1 , A_2 , B_2 beziehen.

A_1 . *Die totalsymmetrischen Schwingungen.* Für $X=H$ sind dies: ω_1 , ω_4 , ω_3 , δ_6 , δ_3 , ω_6 , ω_7 , ν_6 , ν_4 , ν_3 , ν_1 . Von diesen muß ein ν , und zwar zur Vermeidung von Überschneidung das frequenz-tiefste, also ν_6 , im Radical in die höchste Kettenschwingung ω_7 übergehen; daher muß ω_7 in die nächst-höchste Frequenz, d. i. ω_6 , dieses nach δ_3 , dieses nach δ_5 usw. und schließlich ω_1 nach Null übergehen.

Die Einschaltung der Monobenzolspektren in diesen Übergang ist nahezu zwangsläufig: Die Linien f gehen von ω_1 bis Null, j von ω_4 bis ω_1 , n von ω_3 bis ω_4 , o von δ_5 bis ω_3 , r von δ_3 nach δ_5 , s von ω_6 nach δ_4 , x von ω_7 nach ω_6 , y von ν_6 nach ω_7 , während ν_4 , ν_3 , ν_1 im hohen Frequenzbereich verbleiben.

Was die Polarisationsverhältnisse anbelangt, so sind die Linien f ($\bar{\rho}=0.47$), j ($\bar{\rho}=0.14$), $n+o$ (Trennung nicht möglich, $\bar{\rho}=0.07$), s ($\rho=0.19$) zweifellos polarisiert. Bei den Linien $q+r$ (ebenfalls nicht getrennt) kann man den mittleren ρ -Wert $\bar{\rho}=0.66$ zwanglos als entstanden durch die Überlagerung einer polarisierten Linie r über eine depolarisierte q auffassen. Für die sehr schwachen Linien x liegen nur drei ungenaue Angaben vor (WITTEK¹): $X=NH_2$, $\rho=0.66$; $X=OH$, $\rho=0.94$; $X=Br$, $\bar{\rho}=0.50$, auf die nicht viel zu geben ist. Für die Doppellinie y jedoch ergibt sich im Mittel $\bar{\rho}=0.75$, ein Wert, der für die Überlagerung einer polarisierten über eine unpolarisierte unerwartet groß ist.

Es muß nun noch auf einige weitere, zum Teil ungeklärte Anomalien aufmerksam gemacht werden. Es handelt sich einmal um die Linien n , deren Frequenzen (vgl. Tab. 4a) einen unverständlichen Gang aufweisen: Entweder sind die Frequenzwerte für $X=OH$ und NH_2 abnormal nieder, oder jener für $X=F$ abnormal hoch. Fluorbenzol hat auch abnorm hohe $\nu(CH)$ -Frequenzen und ist endlich dadurch ausgezeichnet, daß statt zweier Linien $q=1154$ und $r=1176$ nur eine einzige bei 1157 auftritt. Für die letztgenannte Anomalie läßt sich allerdings eine plausible Erklärung finden, mindestens, wenn man nur die einfachen Substituenten F, Cl, Br, J in Betracht zieht. In Fig. 3 sind die Übergangslinien für die totalsymmetrischen Frequenzen im Frequenzgebiet 700 bis 160 in vergrößertem Maßstab eingetragen. Als Abszisse ist die Charakteristik $\sqrt{f/\nu}$ in cm^{-1} (ent-

nommen den Methylderivaten $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{X}$), als Ordinate die Frequenz in cm^{-1} verwendet. Die beobachteten Frequenzwerte sind als Kreise eingezeichnet.

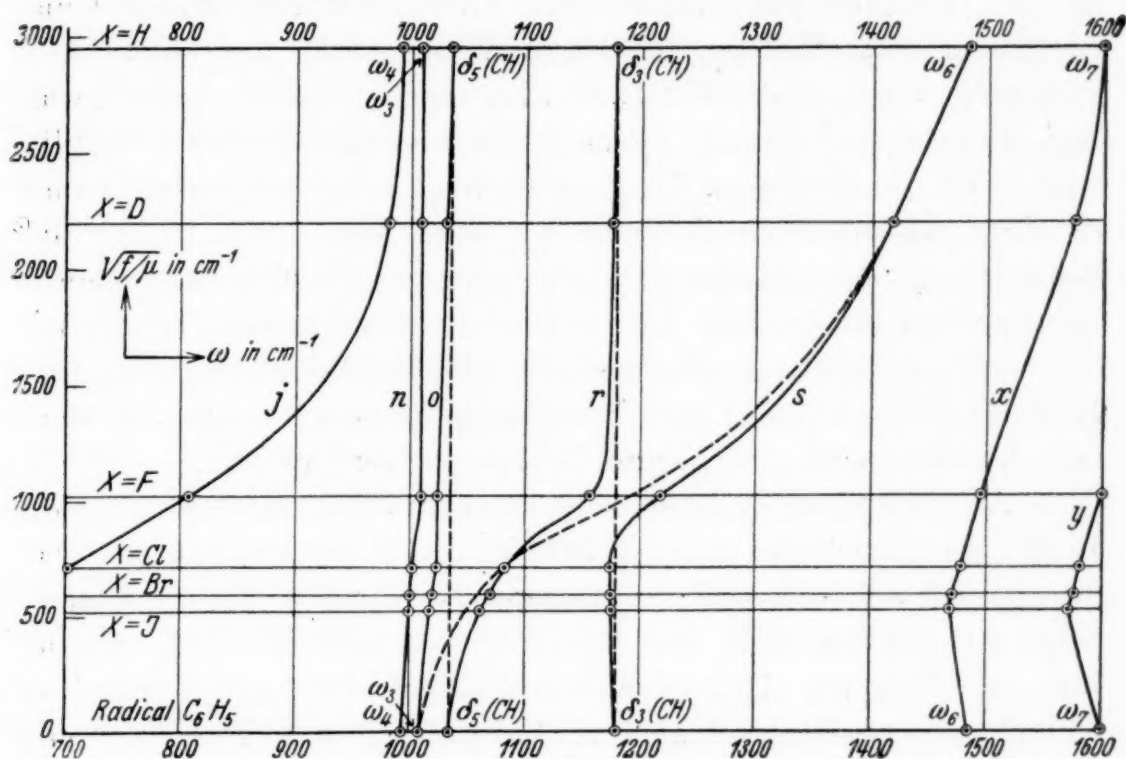


Fig. 3. Frequenzübergang der totalsymmetrischen Schwingungen.

Würden die beiden CH-Deformationsschwingungen δ_5 und δ_3 nicht totalsymmetrisch sein, dann müßte der Übergang s von ω_6 in Benzol direkt nach ω_3 im Radical erfolgen und würde dann ungefähr auf der strichlierten gekrümmten Linie vor sich gehen, die die geraden strichlierten Übergangslinien $\delta_3 \rightarrow \delta_3$ und $\delta_5 \rightarrow \delta_5$ überkreuzt. Weil aber die Linien r und o gleichrassig mit s sind, erfolgt keine Überkreuzung sondern Ablösung in der Schwingungsform: Bei Annäherung von s an r tritt Resonanzabstoßung ein, so daß im Fluor-Derivat die s -Frequenz nach höheren, die r -Frequenz nach tieferen Werten verschoben wird und dabei mit der andersrassigen Frequenz $q=1154$ zur Deckung kommt. Ebenso tritt für $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ schwache Resonanzabstoßung zwischen r und o sowie zwischen o und n auf und bewirkt wahrscheinlich den etwas gestörten Frequenzverlauf der o - und n -Linien. Bei solchen Resonanzstellen verliert die Zuordnung zu einer bestimmten Schwingungsform ihren Sinn. — In Fig. 3 ist auch deutlich die Rückläufigkeit der Linien x und y beim Übergang zum Radical zu erkennen, die vermutlich auf eine konstitutive Beeinflussung des Kerngerüsts durch den Substituenten zurückzuführen ist.

B₁. *Die ebenen antisymmetrischen Schwingungen.* Für $X=H$ sind dies: $\omega_2, \delta_6, \delta_4 (\delta_2), (\delta_1), \omega_5, \omega_8, (\omega_9), \nu_5, \nu_2$; für die geklammerten ist der Frequenzwert unbekannt. Hier muß (vgl. w. o.) beim Übergang zum Radical ω_2 gegen Null gehen und durch den Übergang von δ_6 in die Kettenschwingung ω_2 ersetzt werden, was (vgl. Tab. 4a und Fig. 2) durch die Linienzüge b und g erfüllt wird. Für die restlichen Frequenzen liegt kein zwingender Grund zu einer wesentlichen Veränderung vor. Man kann daher die Einordnung der Linien b, g, q, w und y (Überlagerung einer polarisierten und einer depolarisierten Linie) mit ziemlicher Sicherheit vornehmen. Anders ist es bei den zu $(\delta_2), (\delta_1), (\omega_9)$ gehörigen Frequenzen; ihre Zuordnung kann erst versucht werden, bis über alle gesicherten Übergänge verfügt ist.

An auftretenden Anomalien seien in dieser Klasse erwähnt: In der Frequenzfolge b ($\bar{\nu}=0.78$) ist die Linie im Fluorderivat unerwartet schwach und fehlt ganz im Phenol. In der Linienfolge g ($\bar{\nu}=0.81$) fällt der Frequenzwert für $X=CH_3$ heraus und ist fast um 10 cm^{-1} zu groß. Auch die Linie y weist in Toluol eine um 10 cm^{-1} größere Aufspaltung auf. Das abnormale Verhalten der Linien im Kästchen $q+r$ wurde schon unter A₁ besprochen. Für w sind die ρ -Werte unbekannt. Die Linien b, g und q sind auch in Absorption beobachtet worden.

A₂. *Die nicht-ebenen antisymmetrischen Schwingungen*, zu denen für $X=H$ (Γ_2), (γ_5), γ_2 gehören, haben die Ausnahmsstellung, daß sie durch die Substitution keine Beeinflussung erleiden und daher beim Übergang zum Radical konstant bleiben sollten. Denn es gibt keine Beanspruchung der CX-Bindung, die zu beiden Symmetrie-Ebenen des Monobenzols antisymmetrisch ist. Hält man also die Lage von $(\Gamma_2)=406$ in C_6H_6 für einigermaßen gesichert, dann wird man die in den 8 Monoderivaten insgesamt auf 16 Aufnahmen beobachtete, allerdings sehr schwache Linienfolge $c \sim 408$, die in Absorption fehlt, mit Γ_2 identifizieren. Auch die Zuordnung von $\gamma_{2,3}$ zur Linienfolge $k \sim 834$ dürfte keinem Zweifel begegnen, wenngleich der Frequenzwert gegenüber $\gamma_{2,3}=850$ etwas erniedrigt ist. Das Auftreten von 834 in Absorption bildet kein Hindernis, wenn es sich um eine Überlagerung der Klassen A₂ und B₂ handelt, von denen nur die erste ultrarot-inaktiv ist. Die Zuordnung von ($\gamma_{4,5}$) muß dagegen vorläufig zurückgestellt werden.

B₂. *Die nicht-ebenen symmetrischen Schwingungen* sind für $X=H$: (Γ_1), (Γ_3), γ_6 , (γ_4), (γ_1), γ_3 . Beim Übergang zum Radical

muß ein Γ verschwinden und dafür eine $\gamma(\text{CH})$ - in eine Kern- Γ -Schwingung sich verwandeln. Für die übrigen Frequenzen besteht kein Grund zu einer merklichen Frequenzverschiebung gegenüber Benzol. Wird wieder als tiefste Γ -Schwingung in Benzol $\Gamma_{1,2} = 406$ als richtig unterstellt, dann ist zunächst die Zuordnung der Linienfolge a ($\bar{\nu} = 0.75$) zur nach Null gehenden Kernschwingung gegeben. In der Nähe von $\Gamma = 406$ muß die Γ_3 -Frequenz gesucht werden, die im Radical diese Stelle besetzen muß. Nun wurden im Nachbarintervall die schwachen und in manchen Derivaten fehlenden Linienfolgen $d \sim 458$ und $e \sim 507$ gefunden; erstere wurde insgesamt auf 14, letztere auf 12 Platten gemessen. In $\text{X}=\text{F}$ und $\text{X}=\text{CH}_3$ wird 458 von einer f -erregten Linie verdeckt, während bei 507 unmittelbare Nachbarschaft von $g = 613$ die Agnoszierung als selbständige Linie erschwert. Die Realität beider Linien vorausgesetzt, muß es die Linienfolge d sein, die im Radical nach 406 rückt, und die Linienfolge e muß in Γ_3 übergehen. Daraus folgt, daß Γ_3 in C_6H_6 nicht größer sein kann als 507 und nicht kleiner als 458. Darin liegt die Rechtfertigung dafür, daß wir das unbeobachtbare Γ_3 in Benzol bei etwa 500 cm^{-1} ansetzen.

Soferne $\gamma_6 = 671$ die tiefste $\gamma(\text{CH})$ Schwingung ist, muß sie es sein, die über die Linienfolge $e \sim 507$, in das $\Gamma_3 \sim 500$ des Radicals übergeht. Über $\gamma_3 \sim 834$ wurde schon in Abschnitt A_2 verfügt.

Die restlichen unbeobachtbaren Benzolfrequenzen.

Nun sind im Frequenzbereich unter 900, wo die Frequenzen (γ_4) und (γ_1) zu suchen sein dürften, noch drei frequenzkonstante Linienfolgen vorhanden, nämlich h , i und l , die noch keine Zuordnung erfahren haben. Die Gruppe $l \sim 896$, die, wenn von Hge erregt, fast zusammenfällt mit Hgg-1000, ist bezüglich ihrer Realität nur für $\text{X}=\text{OH}$, SH und CH_3 gesichert, und könnte in diesen Fällen irgendwie mit der Nicht-Einheitlichkeit des Substituenten zusammenhängen, während an der Realität der Linienfolgen h und i nicht zu zweifeln ist. Wir möchten die letzteren daher $\gamma_{4,5}$ und γ_1 zuordnen; sie würden den auch in Benzol beobachteten Linien 690 und 781 entsprechen.

Es verbleiben dann als noch nicht zugeordnet die Liniengruppen $m \sim 990$, $p \sim 1070$, $t \sim 1266$, $u \sim 1326$, $v \sim 1373$, $x \sim 1619$. Da der Kombinationston $g+n \sim 1618$ sowohl dem Mittelwert als dem Gang der Einzelwerte nach mit $z \sim 1619$ fast überein-

stimmt, halten wir die Deutung $z = g + n$ für hinreichend gesichert. Da ferner nahezu an den gleichen Stellen wie in Benzol selbst (dort bei 1320 und 1403) die in fast allen Monoderivaten gesicherten Linienfolgen u und v auftreten, halten wir dieses Zusammentreffen für mehr als zufällig und ordnen u und 1320 bzw. v und 1403 den in Benzol unbeobachtbaren Frequenzen δ_2 bzw. δ_1 zu.

Damit ist über alle für ein Benzolmonoderivat im Frequenzgebiet unter 1800 cm^{-1} zu erwartenden 25 Schwingungen verfügt bis auf die Kernschwingung ω_9 , die der Rechnung nach höher als 1600 cm^{-1} liegen sollte. Wenn diese Linie nicht zufällig mit $\omega_{7,8}$ zusammenfallen sollte, ist es etwas beunruhigend, daß weder in den Mono- noch in sonstigen Derivaten, in denen ω_9 aktiv sein sollte, irgend eine Andeutung für ihr regelmäßiges Auftreten gefunden wird; vereinzelt vorkommende Frequenzen, wie hier 1703 in Anilin und 1716 in Jod, die man bei einigem guten Willen wohl als Kombinationstöne wird erklären können, auf ω_9 zurückzuführen, erscheint uns nicht angebracht.

Gegenüber dieser einen bisher unbeobachteten Schwingung ω_9 sind aber dafür eine größere Anzahl von Linien in den Monobenzolen zu viel beobachtet worden. Sie sind teils als mehr oder weniger gut definierte Linienfolgen in den Kästchen l, m, p, t , teils in den beiden unteren Feldern der Tabelle 4 *b* zusammengestellt. Ein Teil von ihnen kann als Kombinationsfrequenzen erklärt werden, ein anderer Teil ist vielleicht nicht reell und ein dritter Teil mag seine Erklärung in der Nichteinheitlichkeit der Substituenten CH_3 , NH_2 , OH , SH finden. Immerhin bleiben die recht gesicherten Linienfolgen $m \sim 990$, $p \sim 1075$, und $t \sim 1266$; das Fehlen einer Erklärung für ihr Auftreten ist reichlich unbefriedigend.

Zwar könnte man sich für $p = 1072, 1068, 1085$ in $\text{X} = \text{OH}$, F , CH_3 mit der Deutung als Differenzton $x - f = 1068, 1081, 1079$ behelfen, aber erstens geht dies nicht mehr für $\text{X} = \text{SH}$ und zweitens sprechen die Intensitäten dagegen. Auch die Linienfolge $m \sim 990$ läßt sich nicht so wie in Benzol selbst als Kombinationston $y - g$ bzw. als Isotopenfrequenz auffassen; im ersteren Falle müßte der Frequenzwert von 988 für $\text{X} = \text{F}$ bis 958 für $\text{X} = \text{J}$ abnehmen, was nicht zutrifft; im zweiten Falle müßte ein Frequenzabstand $n - m$ erwartet werden, der wohl kleiner als in Benzol (zirka $6\text{--}7\text{ cm}^{-1}$) sein sollte, während er in Wirklichkeit im Mittel 11 cm^{-1} beträgt. Denkbar wäre

wenn auch nicht recht wahrscheinlich, ein Resonanzeffekt zwischen $2e$ und n .

Wir haben der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung unserer Arbeiten und der eine von uns (H. W.) für ein Forschungsstipendium zu danken.

Anhang.

1. *Benzol*. Aufnahmen m. F., $t=53$; o. F., $t=39$ Stunden. Zur Mittelbildung herangezogen wurden die Angaben von KRISHNAMURTI³⁹, GRASSMANN-WEILER²⁶, ANANTHAKRISHNAN²⁸, MATSUNO-HAN⁴⁰. Insgesamt $n=97$ Streulinien. Im folgenden gibt der Zahlenindex neben der Erregerlinie an, von wie vielen Beobachtern die Streulinie gemessen wurde.

$\Delta\nu=406$ ($1d?$) (e_5); 606 ($8d$) ($k_5, i_5, +e_4, g_4, f_4, e_6$); 690 ($1?$) (k_2, e_5); 781 ($1/2?$) (k_1, e_4); 825 ($1?$) (k_1, e_1); 850 ($5d$) (k_5, g_2, f_5, e_6); 979 (1) (k_4, e_6); 984 (3) (k_3, e_4); 992 (12) ($k_5, i_5, +e_5, g_6, f_6, e_6$); 998 (2) (k_2); 1006 ($1/2$) (k_4, i_1, e_4); 1033 ($1/2$) (k_4, e_4); 1176 ($3d$) (k_4, i_5, g_4, f_4, e_5); 1320 (0) (k_3, e_2); 1403 (1) (k_5, e_1); 1444 (0) (k_3, e_3); 1480 (0) (k_4, e_3); 1584 (8) (k_5, f_4, e_6); 1605 (8) (k_5, g_1, f_4, e_6); 1697 (1) (e_1); 2295 (1) (k_3, e_1); 2454 (1) (k_5, e_2); 2546 (1) (k_4, e_2); 2618 (2) (e_1); 2926 ($1/2$) (q_1, k_3, i_3, e_2); 2949 (5) (q_4, p_4, k_5, i_5, e_5); 3047 ($8b$) ($q_4, p_4, o_3, k_5, i_5, f_1, e_6$); 3063 ($12b$) ($q_4, p_4, k_5, i_5, f_2, e_5$); 3165 ($2d$) (p_3, o_3, k_5, e_1); 3186 ($4s$) (q_4, p_4, k_5, e_1); 3909 ($0?$) (q_3, p_1).

Zu bemerken ist dazu: 1. Die Streulinie 22532 findet sich bei uns nur auf der Aufnahme o. F. und sollte daher eigentlich nicht als $e-406$ sondern als $m-3060$ gedeutet werden. WOOD-COLLINS⁴¹ allerdings erhielten die Linie auch bei gefilterter Erregung. 2. Die Linie 781 wurde von k -erregt nur von GRASSMANN-WEILER gefunden; im gefilterten Spektrum wurde sie weder von WOOD⁵ noch von uns gefunden; im ungefilterten Spektrum wird $e-780$ überdeckt von $k-2547$. Somit ist 781 unsicher. 3. Auch die Linie 690 ist unsicher. Von k erregt fällt sie mit $m-1583$ zusammen; im ungefilterten Spektrum wird sie bei Hge-Erregung von $k-2455$ überdeckt. Im gefilterten Spektrum wurde sie von uns nicht gefunden, während WOOD eine Linie 677(1) mißt. 4. GRASSMANN-WEILER geben eine Linie bei 802 an; auch sie muß als ungesichert angesehen werden, da $k-797$ mit $i-608$ und $e-803$ mit $f-860$ (zu erwarten wäre allerdings $f-850$!) zusammenfällt. CABANNES-DAURE finden dementsprechend diese Linie als wahrscheinlich depolarisiert. 5. 825 wurde nur von GRASSMANN-WEILER und CABANNES-DAURE ($\rho < 6/7$) gefunden. 6. Der Trabant 997 konnte nur im blauen Spektralteil von der Hauptlinie 992 getrennt werden, ist aber durch andere Beobachtungen (Text) gesichert. 7. Auf einige weitere schwache Linien, die nur von GRASSMANN-WEILER und sonst von keinem Beobachter gefunden wurden, sei nicht näher eingegangen, da sie keinesfalls Grundtöne sein können und daher wenig Interesse bieten.

2. *Anilin*; Aufnahmen nur m. F.; $t=36$. — Zur Mittelbildung herangezogen wurden die Messungen von PAL-SENGUPTA⁴², BONINO-BRÜLL⁴³, DADIEU-

³⁹ P. KRISHNAMURTI, Indian J. Physics 6 (1932) 543.

⁴⁰ K. MATSUNO u. K. HAN, Bull. chem. Soc. Japan 11 (1936) 321.

⁴¹ R. W. WOOD u. G. COLLINS, Phys. Rev. 42 (1932) 386.

⁴² N. N. PAL u. P. N. SEN-GUPTA, Indian J. Physics 5 (1930) 13.

⁴³ G. B. BONINO u. L. BRÜLL, Gazz. chim. Ital. 59 (1929) 668.

KOHLRAUSCH⁴⁴ sowie eigene Neu-Beobachtungen m. F. und o. F. mit der Normal-Apparatur. $n=76$.

$\Delta v=233$ (5) (e_7, c_5); 268 (00?) (e_1); 388 (5) ($+e_4, f_1, e_8, c_5$); 415 (0) (e_1); 504 (00) (e_1); 531 (6) ($k_2, i_1, +e_1, f_2, e_8, c_5$); 619 (6) (k_1, f_2, e_6, c_4); 758 (5) (k_1, i_1, f_5, e_7, c_5); 818 (10b) (k_4, e_8, c_5); 833 (5) (e_1); 886 (0?) ($k_1, e_2?$); 988 (2) (e_1); 994 (12) (k_4, i_1, g_4, f_5, e_8); 1027 (10) (k_3, i_1, f_1, e_7); 1154 (5) (k_3, g_1, f_2, e_8); 1171 (3) (f_4, e_4); 1277 (5 sb) (k_2, f_1, e_8); 1340 ($1/2 d$) (k_1, e_4); 1389 ($1/2$) (e_4); 1431 ($1/2?$) (e_1); 1464 (1) (k_1, e_6); 1498 (1) (k_1, e_6); 1600 (12) (k_3, f_5, e_8); 1619 (2) (e_2); 1656 ($1/2$) (e_1); 1703 ($1/2$) (e_2); 2928 ($1/2$) (e_3); 3050 (6b) (k_1, f_3, e_8); 3073 (2) (k_1, e_1); 3202 ($1/2?$) (k_1, e_3); 3359 (2 sb, dopp.?) (q_2, i_2, e_6).

3. *Phenol*. Durch Zusatz von einigen Tropfen H_2O wurde die Substanz flüssig erhalten. Aufnahme m. F., $t=60$; o. F., $t=39$. — Zur Mittelbildung herangezogen: KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴⁵ (m. F., o. F.), ANANTHAKRISHNAN²⁸ (o. F.), $n=90$.

$\Delta v=240$ (8b) ($k_3, i_1, +f_2, +e_2, e_5, c_2$); 412 (0) (e_4); 451 (00) (e_1); 507 ($1/2$) (e_5); 532 (5) ($k_3, i_2, +e_3, g_2, f_3, e_5, c_2$); 617 (8) ($k_4, +e_1, f_3, e_5, c_2, +a_1$); 756 (2) (k_3, i_2, e_5, c_2); 786 (0) (k_2, e_1); 812 (8) ($k_3, +e_3, f_3, e_5, c_2$); 829 (3b) (k_3, e_4); 891 (00) (e_3); 990 ($1/2$) (k_2, e_3); 1001 (10) ($k_3, i_3, +e_1, g_2, f_5, e_5$); 1014 (0?) (k_1, e_1); 1026 (7) (k_3, i_3, f_3, e_5); 1072 (1) (k_3, e_5); 1152 (3) (k_3, f_2, e_3); 1167 (4) (k_3, i_3, f_3, e_3); 1250 (2b) (k_3, i_1, f_2, e_3); 1332 (00?) (e_1); 1381 (00?) (e_1); 1428 (00) (k_1, e_2); 1466 (0) (k_2, e_1); 1498 ($1/2$) (k_2, e_4); 1595 (6) (k_4, e_5); 1604 (6) (k_3, e_5); 2991 ($1/2?$) (k_1); 3027 (0?) (q_1); 3047 (5b) (k_3, i_3, e_5); 3063 (8b) ($q_2, p_3, o_3, k_3, i_3, e_5$); 3085 ($1/2?$) (k_1); 3195 (0) (k_3); 3520 (0 sb) (p_2, k_2).

4. *Toluol*. Aufnahme m. F., $t=55$; o. F., $t=36$. Zur Mittelbildung herangezogen: GANESAN-VENKATESWARAN⁴⁶, KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴⁵, MESNAGE¹⁰, ANANTHAKRISHNAN²⁸. $n=128$.

$\Delta v=216$ (5b) ($k_1, +f_1, +e_7, e_8, c_3$); 294 (00?) (e_2); 344 ($1/2$) (e_8); 405 (0) (e_5); 521 (6) ($q_1, p_1, k_6, i_2, +e_6, f_8, e_8, c_3$); 623 (4) ($q_1, p_1, k_6, i_3, +e_1, f_2, e_8, c_3$); 730 (1) (k_3, e_8); 786 (9) ($q_1, p_1, k_6, +e_3, g_4, e_8, c_3$); 814 ($1/2$) (k_3, e_5); 843 (1) (k_3, e_7); 897 (1b) (k_6, e_4); 977 ($1/2$) (k_3, e_4); 993 ($1/2$) (k_3, e_4); 1004 (12) ($k_6, i_5, +e_4, g_2, f_8, e_2$); 1030 (8) ($q_1, p, k_6, i_2, +e_1, g_1, f_4, e_8$); 1085 (0) (k_1, e_2); 1155 (2) (q_1, k_6, i_1, e_8); 1177 (1) (k_3, e_7); 1189 (00) (e_2); 1208 (5) (k_6, i_3, e_8); 1278 (0) (k_2); 1301 (00?) (k_1); 1321 (00) (k_2, e_2); 1379 (4) (q_1, p_1, k_6, i_1, e_8); 1433 ($1/2$) (k_2, e_4); 1445 ($1/2$) (k_3, e_4); 1502 (0) (e_2); 1585 (2) (k_4, f_1, e_6); 1604 (4) (q_1, p_1, k_6, f_2, e_8); 1623 (0?) (e_1); 2870 (2b) (k_5, e_4); 2920 (5b) ($q_5, p_5, m_1, k_8, i_5, e_8$); 2979 (3) (q_3, p_5, k_8, e_4); 3001 ($1/2$) (q_1, k_4, e_1); 3034 (4b) (q_3, o_3, k_5, i_2, e_1); 3051 (7 sb) ($q_2, p_5, o_1, k_5, i_5, e_8$); 3061 (4b) (q_1, p_1, k_2, e_2); 3169 ($1/2$) (q_2, o_2, k_3).

5. *Thiophenol*. Aufnahme m. F., $t=24$, o. F., $t=6$. Zur Mittelbildung herangezogen: VENKATESWARAN⁴⁷, KAHOVEC-REITZ² sowie zwei eigene Neu-Beobachtungen m. F., o. F. mit der Normalapparatur. $n=86$.

$\Delta v=188$ (6) ($+e_4, e_7, c_4$); 280 (4) ($k_4, i_4, +e_3, f_1, e_7$); 413 (6) (k_4, g_1, f_5, e_7, c_4); 461 (0) (e_3); 516 (0) (k_1, e_4); 615 (5) (k_4, i_3, f_2, e_7, c_4); 662 (0?) (k_1, e_1); 698 (6)

⁴⁴ A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. 57 (1931) 225; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 139 (1930) 459.

⁴⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. 63 (1933) 427; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb) 142 (1933) 637.

⁴⁶ A. GANESAN u. S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 6 (1929) 196.

⁴⁷ S. VENKATESWARAN, Indian J. Physics 5 (1930) 219.

(k_4, g_1, f_4, e_7, c_2); 734 (1) (k_4, e_7); 836 ($1/2$) (k_2, e_4); 844 (0) (e_2); 897 (2) (k_3, e_4); 920 (3 *sb*) (k_4, e_7); 991 (2) (k_1, e_2); 1000 (15) ($k_4, i_4, +e_2, f_3, e_7$); 1025 (6) (k_4, i_4, f_3, e_7); 1070 (0) (k_3, e_2); 1092 (7) (k_4, i_4, e_7); 1118 (6) (k_4, i_4, e_7); 1154 (5) (k_4, e_7); 1180 (3) (k_2, e_7); 1263 (1) (e_4); 1327 ($1/2$) (k_3, e_5); 1376 (1) (k_2, e_6); 1396 (00) (k_1, e_1); 1440 (1) (k_4, e_6); 1481 (1) (e_3); 1550 (0) (e_2); 1582 (10) (k_4, f_7, e_7); 2566 (8*b*) (k_4, e_5); 3005 (0) (k_1); 3028 (2) (k_1); 3048 (12) u. 3056 (10) (q_1, k_4, i_4, f_1, e_6); 3163 (00?) (p_1, k_1).

Das Ergebnis stimmt in den Hauptmerkmalen sehr gut mit den Messungen von MÉDARD-DEGUILLON⁴⁸ überein, enthält aber mehr Einzelheiten.

6. *Fluorbenzol*. Aufnahme m. F., $t=52$, o. F., $t=38$. Zur Mittelbildung herangezogen: KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴⁵, MURRAY-ANDREWS⁴⁹, CRAWFORD-NIELSEN⁵⁰ $n=97$.

$\Delta\nu=241$ (12) ($+k_2, k_4, +g_1, +f_2, f_4, e_6, c_3$); 274 (00?) (e_2); 368 (00?) (e_1); 407 (00?) (e_2); 463 (0?) (e_4); 496 (2) (k_1, i_1, e_5); 519 (10) ($k_4, i_3, +e_2, g_1, f_4, e_6, c_3$); 612 (7) (k_4, f_3, e_6, c_2); 759 (4) (k_3, i_1, e_1); 807 (15) ($k_4, +g_1, +f_1, +e_2, g_4, f_6, e_6, c_3$); 831 (2) (k_4, e_3); 900 (0?) ($k_1, e_2?$); 997 (8) (k_4, i_1, g_2, f_1, e_6); 1010 (15) (k_4, i_4, g_4, f_5, e_6); 1024 (8) (k_3, e_2); 1068 (2) (k_4, e_5); 1157 (10) (k_4, i_3, f_5, e_6); 1218 (9) (k_4, i_3, g_1, e_6); 1267 (0?) (k_1); 1295 ($1/2$) (k_2, e_3); 1301 ($1/2?$) (k_1); 1370 ($1/2$) (k_1, e_2); 1496 (2) (k_2, e_3); 1595 (6) (k_1, e_6); 1603 (6) (k_1, f_6, e_6); 1626 (0) (e_3); 2618 (1) (k_2); 2985 (1*b*) (q_1, k_1, e_1); 3027 (3) (q_1, k_3, i_1, e_1); 3072 (12*b*) ($q_3, p_4, o_3, k_4, i_4, e_6$); 3084 (6) (q_1, p_1, k_1); 3185 (4) (p_1, k_4, e_1).

7. *Chlorbenzol*. Aufnahme m. F., $t=56$; o. F., $t=36$. Zur Mittelbildung herangezogen: BHAGAVANTAM-VENKATESWARAN⁵¹, DADIEU-KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁵², MURRAY-ANDREWS⁵³, ANANTHAKRISHNAN²⁸, $n=100$.

$\Delta\nu=196$ (8*b*) ($k_1, +f_1, +e_3, e_7, +c_3, c_5, +b_2$); 297 (3*b*) ($k_3, +e_1, e_7, c_3$); 382 (00) (e_2); 418 (8*b*) ($f_4, \pm e_7, c_4$); 467 (0) (e_3); 615 (6) ($k_5, i_2, +e_1, g_1, f_3, e_7, c_4$); 702 (10) ($k_5, i_5, +e_2, f_6, e_7$); 741 (1*b*) (k_3, e_7); 832 (2) (k_2, e_7); 934 (0) (k_3); 987 (1) (k_2, e_3); 1002 (15) ($k_5, i_5, +e_4, g_7, f_7, e_7$); 1013 (0?) (k_1, e_1); 1024 (12) ($k_5, i_5, +e_3, g_3, f_6, e_7$); 1083 (7*b*) (k_5, i_5, e_7); 1121 (2) (k_5, e_7); 1157 (3) (k_5, e_7); 1174 (1*b*) (k_3, g_1, e_3); 1263 (0) (e_3); 1294 (00) (k_1, e_1); 1322 ($1/2$) (k_3, e_4); 1372 (0) (k_3, e_4); 1399 (0) (e_3); 1443 (1) (k_3, e_5); 1479 (1) (e_1); 1563 (1) (e_4); 1583 (7) (k_4, f_6, e_7); 1614 (00) (e_2); 2545 (0) (k_2); 2562 (0) (k_2); 3005 ($1/2$) (q_2, k_3, e_5); 3024 (0) (q_1, o_1, k_1); 3052 (4) (k_4, e_2); 3067 (10) ($q_5, p_5, o_4, k_5, i_5, e_7$); 3132 (0?) (k_2); 3163 (1) (q_1, p_3, o_3, k_5, e_2).

8. *Brombenzol*: Aufnahme m. F., $t=53$; o. F., $t=38$. Zur Mittelbildung herangezogen: MURRAY-ANDREWS⁵³, KOHLRAUSCH-PONGRATZ⁴⁵, $n=101$.

$\Delta\nu=181$ (10*b*) ($+g_1, +e_3, e_5, c_2$); 254 (4) ($k_2, i_1, +f_1, +e_2, e_5, +c_1, c_2$); 315 (12) ($k_2, i_3, +f_3, +e_5, g_3, e_5, c_2$); 365 (1*b*) (e_3); 409 (00) (e_2); 460 (00) (e_2);

⁴⁸ L. MÉDARD u. F. DEGUILLON, C. R. Acad. Sci. Paris **203** (1936) 1518.

⁴⁹ J. M. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. chem. Physics **2** (1934) 119 u. 890.

⁵⁰ F. W. CRAWFORD u. I. R. NIELSEN, J. chem. Physics **2** (1934) 567.

⁵¹ S. BHAGAVANTAM u. S. VENKATESWARAN, Proc. Roy. Soc. London **A 127** (1930) 360.

⁵² A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH u. A. PONGRATZ, Mh. Chem. **61** (1932) 409; S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIa) **141** (1932) 477.

⁵³ I. M. MURRAY u. D. H. ANDREWS, J. chem. Physics **1** (1933) 406.

502 (00?) (e_1); 614 (6) ($k_3, i_2, +f_1, +e_1, f_1, e_5, c_1$); 673 (8) (k_3, i_3, e_5, c_1); 737 (1) (k_2, e_3, c_1); 832 ($1/2$) (k_2, e_4); 906 ($1/2$) ($k_2, e_4?$); 990 (2) (k_1, e_1); 1001 (15) ($k_3, i_3, +e_1, g_4, f_4, e_4$); 1020 (10) ($k_3, i_3, g_2, f_5, e_4, c_1$); 1071 (8) (k_3, i_3, e_4, c_1); 1158 (4) (k_3, i_1, f_3, e_4); 1176 (3) (k_2, f_1, e_4); 1263 (0) (k_3, e_2); 1319 ($1/2$) (k_1, e_3); 1365 ($1/2$) (k_1, e_2); 1441 (1) (k_1, e_3); 1472 ($1/2$) (k_1, e_1); 1577 (10) (k_5, f_4, e_5); 1614 (0) (e_1); 1667 (0) (e_1); 2293 (0?) (e_1); 2333 (0) (e_1); 2477 (0?) (k_1); 2560 (0) (k_2); 3003 (0) (k_2, e_1); 3022 (1) (q_1, k_1); 3056 (4) (k_1, i_2, e_3); 3065 (10) (q_1, p_3, k_3, i_3, e_1); 3155 (2) (q_3, p_3, k_3, i_1, e_1).

9. *Jodbenzol*. Aufnahme m. F., $t=54$; zur Mittelbildung herangezogen: DADIEU-KOHLRAUSCH⁵⁴, MURRAY-ANDREWS⁵³. $n=84$.

$\Delta\nu=166$ (5b) ($+e_4, e_5, c_2$); 220 (2b) ($+e_1, e_3, c_1$); 266 (10) ($k_2, i_2, +g_1, +f_3, +e_4, f_1, e_4, c_2$); 321 (0) (e_2); 398 (0) (e_2); 450 (00) (e_1); 613 (3) ($k_1, i_1, +e_2, g_1, f_3, e_4, c_2$); 654 (6) ($k_1, i_1, +e_3, f_1, e_4, c_2$); 731 (1) (e_2); 838 (1b) (e_2); 988 (1) (e_1); 999 (12) ($k_1, i_2, g_3, f_3, e_4, c_1$); 1017 (8) ($k_1, i_1, +e_3, g_2, f_2, e_3, c_1$); 1060 (2) (k_1, e_3); 1156 (3) (k_1, e_5, c_1); 1175 (2) (k_2, e_2); 1181 (0?) (e_1); 1255 (0) (k_1, e_2); 1318 (1) (e_2); 1361 ($1/2$) (k_1, e_3); 1436 (1) (e_2); 1469 (1) (k_1, e_3); 1571 (5) (k_2, f_3, e_3, c_1); 1598 (00?) (e_1); 1619 (0) (e_2); 1666 (0) (e_2); 1716 (00?) (e_1); 2236 (0?) (e_1); 2999 (0) (k_1, e_3); 3048 (4) (k_2, i_1, e_2); 3070 (4) (e_2); 3137 (1) (k_1).

⁵⁴ A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, S.-B. Akad. Wiss. Wien 139 (1930) 71.

Über die Kondensation von Benzoin und Orcin

Von

O. DISCHENDORFER und E. OFENHEIMER *

Aus dem Institute für organische Chemie und organisch-chemische Technologie
der Technischen Hochschule Graz

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 10. 5. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 19. 6. 1941)

Die Kondensation von Benzoin mit ein- und mehrwertigen Phenolen durch 73%ige Schwefelsäure bei 120°—160° wurde erstmalig im Jahre 1899 von F. R. JAPP und A. N. MELDRUM¹ versucht. O. DISCHENDORFER, bzw. O. DISCHENDORFER und A. VERDINO haben diese Arbeiten auf wesentlich breiterer Basis fortgeführt und namentlich die entstandenen Produkte konstitutiv aufgeklärt. So wurde bisher die Kondensation von Benzoin mit Resorcin², mit Hydrochinon³, mit Thymol⁴ und mit Thymohydrochinon⁵ studiert.

Es war nun von Interesse, auch das Orcin, als einen in vielen natürlichen Flechtenstoffen eingebauten Stoff, mit Benzoin zu kondensieren. Das Orcin kann man sich aus dem Resorcin durch den Ersatz des Wasserstoffatoms in der Stellung 5 durch eine Methylgruppe entstanden denken; es ist also ein Homologes des Resorcins. Dem entspricht sein Verhalten.

Bei Verwendung von Benzoin und Orcin in *molekularen* Mengen oder besser eines Überschusses an letzterem entsteht über das hypothetische Desylorcin (Formel I) und dessen Enolisierungsprodukt (II) unter nachfolgender intramolekularer Wasserabspaltung das 6-Oxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron (III). Dieses kann wegen seiner Leichtlöslichkeit in den meisten

* Dissertation Graz T. H. (D 306).

¹ J. chem. Soc. London 75 (1899) 1035.

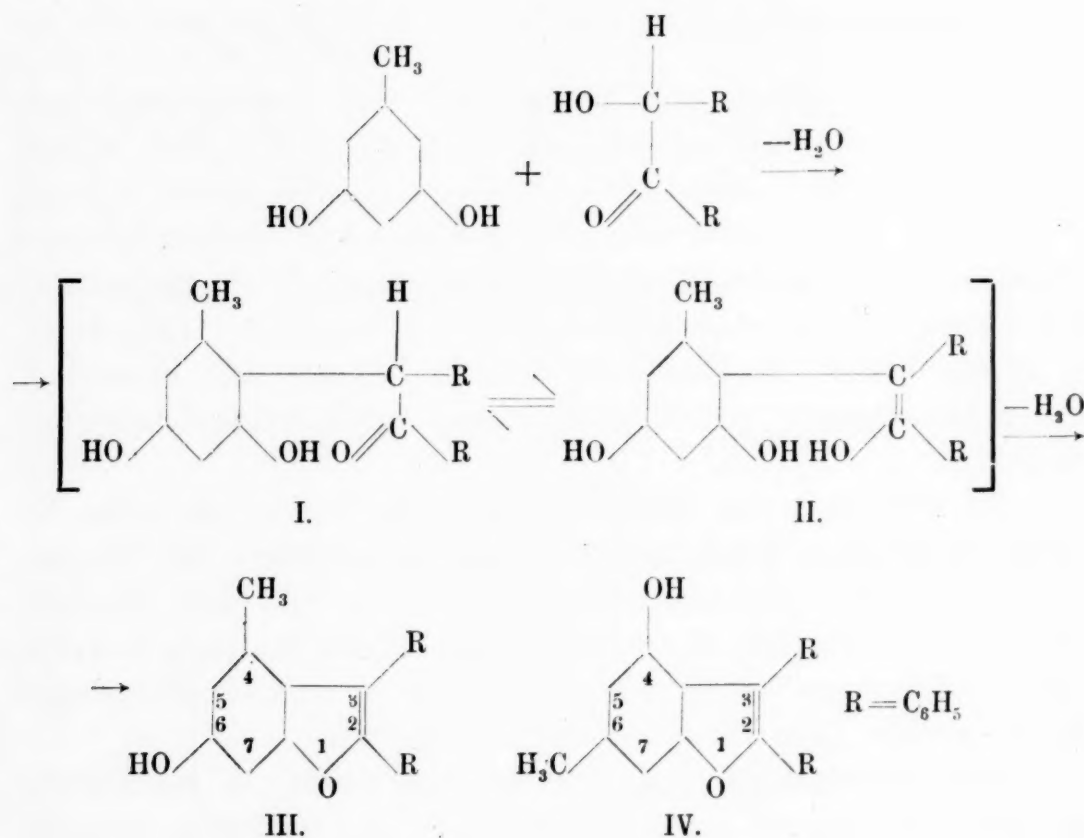
² Mh. Chem. 62 (1933) 263, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 142 (1933) 69.

³ Mh. Chem. 66 (1935) 201, 255, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 144 (1935) 333, 387.

⁴ Mh. Chem. 68 (1936) 10, 81, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 145 (1936) 230, 301.

⁵ Mh. Chem. 68 (1936) 41, bzw. S.-B. Akad. Wiss. Wien (II b) 145 (1936) 261.

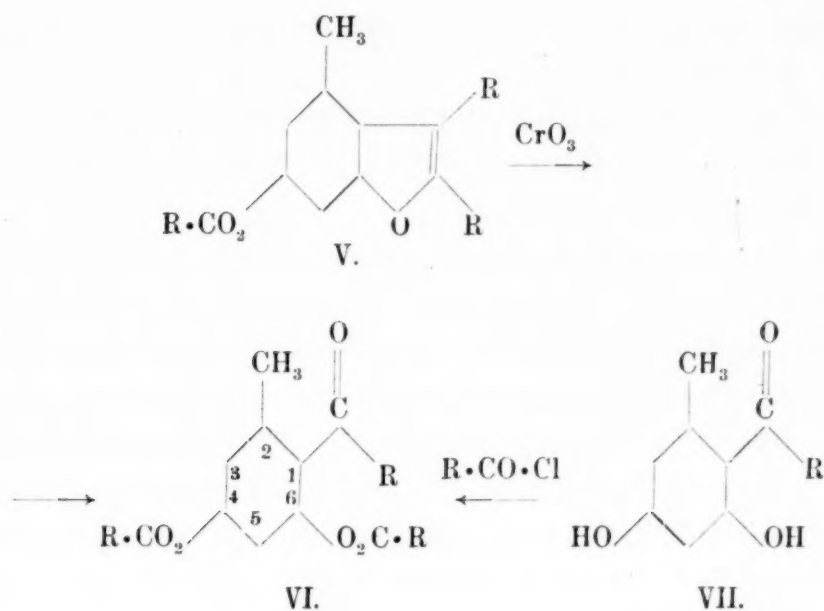
organischen Lösungsmitteln nicht direkt rein erhalten werden. Es gelingt aber leicht, nach Benzoylieren des Rohgemisches sein verhältnismäßig schwer lösliches Benzoat, das 6-Benzoyloxy-4-methyl-2, 3-diphenyl-cumaron $C_{28}H_{20}O_3$ vom Schmp. 161° (V) in schönen Kristallen zu isolieren. (Eine kleine Menge eines in Eisessig fast unlöslichen Körpers [siehe unten] wurde hierbei abgetrennt). Aus diesen Benzoate erhielten wir durch Verseifung das 6-Oxy-4-methyl-2, 3-diphenyl-cumaron $C_{21}H_{16}O_2$ vom Schmp. 110° (III). Es kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol, den es erst bei längerem Erhitzen der Kristalle abgibt.



Daß diesem substituierten Oxycumaron tatsächlich die Struktur III und nicht die andere mögliche Struktur IV zukommt, konnte durch den oxydativen Abbau seines Benzoates (V) mittels Chromsäureanhydrids bewiesen werden. Wir erhielten so das Phenyl-(4, 6-dibenzoyloxy-2-methyl-phenyl)-keton (Dibenzoat des Benzoylorcins) $C_{28}H_{20}O_5$ vom Schmp. 103° (VI). Dasselbe Dibenzoat des Benzoylorcins läßt sich auch durch Benzoylieren des von K. HOESCH⁶ dargestellten Benzoylorcins (VII) erhalten,

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 48 (1915) 1131.

womit die Formel VI für diesen Körper und somit auch Formel III für das Kondensationsprodukt bewiesen ist.



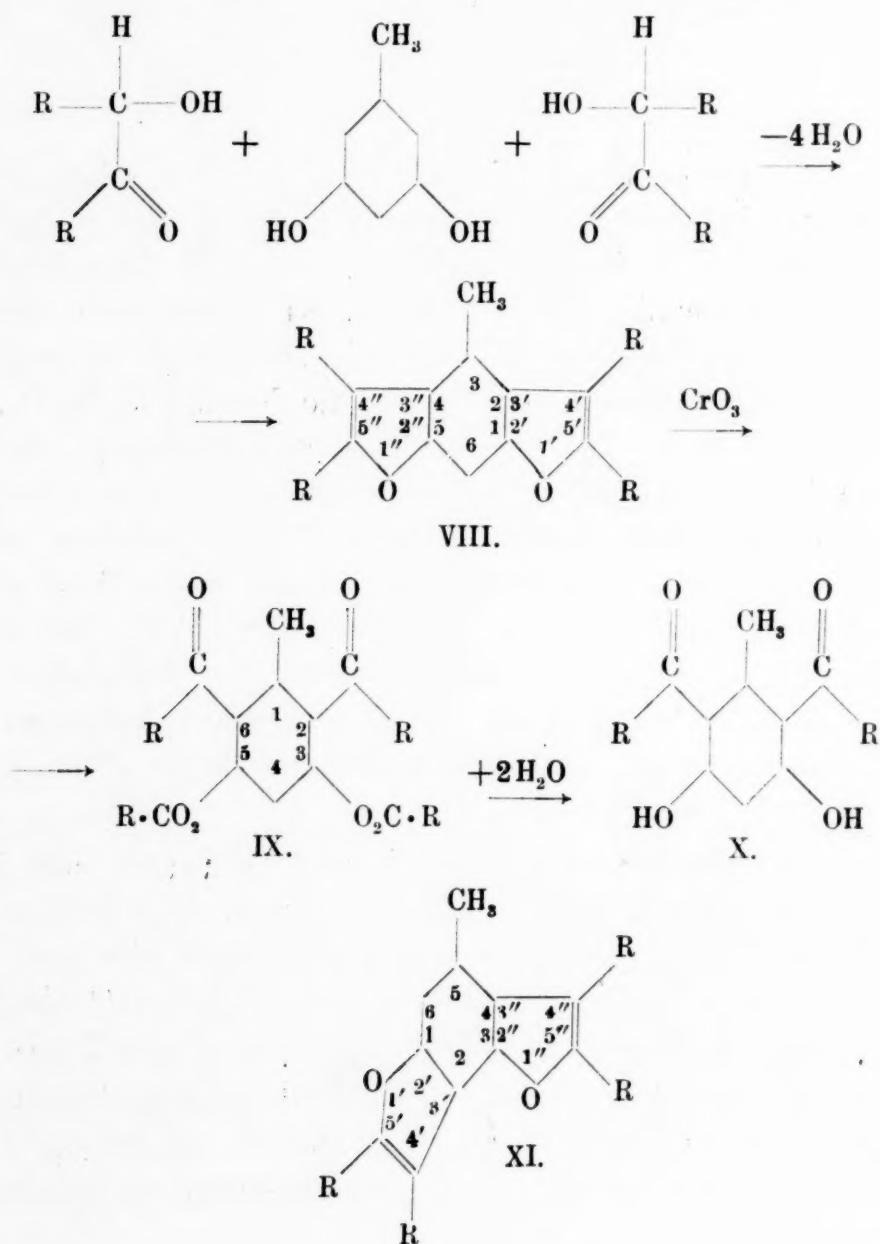
Der oben genannte, in Eisessig fast unlösliche Körper ist nur in einer Ausbeute von einigen Prozenten der Ausgangsmaterialien erhältlich. Er läßt sich leicht durch Umkristallisieren aus viel Essigsäureanhydrid in schönen Kristallen vom Schmp. $303^{\circ}5'$ gewinnen. Er hat, wie die Elementaranalyse und die Molekulargewichtsbestimmung zeigten, die Formel $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3$, ist also isomer mit dem oben beschriebenen 6-Benzoyloxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron und ist höchstwahrscheinlich das Benzoat des zweiten möglichen Kondensationsproduktes zwischen einem Moleküle Orcin und einem Moleküle Benzoin, das 4-Benzoyloxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron (Benzoat von IV). Bei seiner Verseifung liefert er das in gelben kompakten Kristallen vom Schmp. 251° kristallisierende 4-Oxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron (IV), das aber aus Substanzmangel nicht näher untersucht werden konnte.

Die Kondensation von einem Molekül Orcin mit *zwei* Molekülen Benzoin verläuft grundsätzlich in der schon für Resorcin² festgestellten Weise. Wie dort bilden sich auch hier zwei Produkte, ein höher schmelzendes mit linearer (VIII) und ein tiefer schmelzendes mit angulärer (XI) Anellierung (Formel s. S. 28):

Ersteres, das 3-Methyl-4', 5', 4'', 5''-tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 3'', 2'': 4, 5-benzol) $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (VIII) vom Schmp. $272^{\circ}5'$, ließ sich durch Oxydation mit Chromsäureanhydrid leicht zum

3, 5-Dibenzoyloxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol $C_{35}H_{24}O_6$ vom Schmp. 190° (IX) und durch nachfolgende Verseifung zum 3, 5-Dioxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol $C_{21}H_{16}O_4$ vom Schmp. 211° (X) abbauen. Durch die Acetylierung von X wurde das 3, 5-Diacetoxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol $C_{25}H_{20}O_6$ vom Schmp. 159.5° erhalten. Sämtliche erhaltenen Körper sind farblos, nur X ist schwach gelblich.

Das Kondensationsprodukt mit angularer Anellierung, das 5-Methyl-4', 5', 4'', 5''-tetraphenyl-(difurano-2', 3':1, 2; 2'', 3'':3, 4-benzol) $C_{35}H_{24}O_2$ (Formel XI), ist ebenfalls farblos und schmilzt bei 215° . Seine Reinigung ist wesentlich schwieriger als die des schwerer löslichen linear gebauten Kondensationsproduktes. Beide Körper leuchten im Lichte der Analysenquarzlampe stark auf.



Einige Vorversuche zur Nitrierung und zur Bromierung des linearen Kondensationsproduktes zeigten, daß die Substitution leicht sowohl im mittelständigen Kerne als auch in der Methylgruppe stattfindet. Dieses Verhalten beruht zweifellos auf der Wanderung eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe quer über den mittelständigen Ring hinweg, wodurch letzterer dihydriert wird und eine semicyklische Doppelbindung erhält. Es ist dies ein neuer Fall der sogenannten „Transannulartautomerie“, wie sie auch bei der bekannten Tautomerie des Anthranols und Anthrons, des Anthramins und seiner Iminiform sowie der 9-Alkyl-anthracene und der zugehörigen Dihydro-anthracene mit mittelständiger Doppelbindung⁷ angenommen wird. Auf ein Studium dieser Reaktionen wurde jedoch verzichtet.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß wie bei der Kondensation von Benzoin und Resorcin auch bei der Kondensation von Benzoin und Orcin der *erste* Benzoinkomplex in weitaus überwiegender Menge in die o, p-Stellungen zu den beiden Hydroxylen in den Kern des Orcins eingreift, daß aber bei der Verwendung einer größeren Menge von Benzoin ein *zweiter* Benzoinkomplex neben der zweiten o, p-Stellung (lineares Kondensationsprodukt) auch die o, o-Stellung zu den beiden Hydroxylen des Orcins besetzt (anguläres Kondensationsprodukt).

Um über eine vielleicht vorhandene Molekülverbindung zwischen Benzoin und Orcin Aufschluß zu erhalten, wurde eine

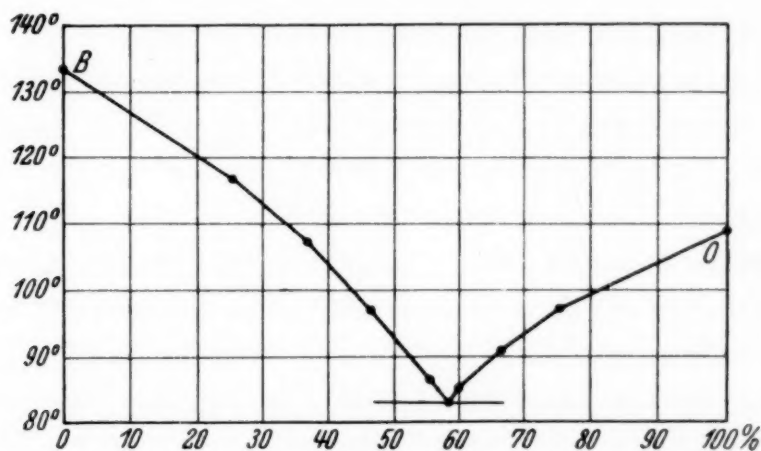


Fig. 1. Mischschmelzpunktkurve.

Mischschmelzpunktkurve der beiden Körper aufgenommen. Sie zeigte ein Eutektikum bei 83° bei einer Zusammensetzung der

⁷ E. DE BARRY BARNETT u. M. A. MATTHEWS, Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926) 1429.

Schmelze aus 58% Orcin und 42% Benzoin, aber keinerlei Andeutung der Existenz einer Molekülverbindung.

Experimenteller Teil.

6-Benzoyloxy-4-methyl-2, 3-diphenyl-cumaron, $C_{28}H_{20}O_3$
(Formel V).

15 g Benzoin und 26 g Orcin (molares Verhältnis der Komponenten ungefähr 1:3) werden in einem Kölbchen unter Umschwenken vorsichtig über freier Flamme zusammengeschmolzen. Nach dem Abkühlen auf Handwärme fügt man 60 g 73%iger Schwefelsäure hinzu, wobei sich die erst gelbe Schmelze rot färbt. Dann wird die Mischung unter häufigem Umschwenken und Umrühren der beiden gebildeten Schichten durch fünfzehn Minuten in einem Graphitbade auf 120–130° erwärmt und nach dem Erkalten in ungefähr 750 cm³ Wasser eingegossen. Das sich ausscheidende harzige Gemisch wird am siedenden Wasserbade zur Entfernung der Schwefelsäure wiederholt mit Wasser behandelt und hierauf in 480 cm³ 2%iger Natronlauge auf dem siedenden Wasserbade gelöst. Geringe Mengen von ungelöst Gebliebenem (lineares und anguläres Kondensationsprodukt) werden auf einem Faltenfilter abfiltriert. Dann wird durch Einleiten von Kohlendioxyd eine erst staubige, später zusammenfließende braune Masse gefällt. Sie wird mit Wasser gründlich gewaschen und im Trockenschranke bei 75° getrocknet. Man erhält so 27 g eines bei Zimmertemperatur zähen, in der Hitze flüssigen braungrünen Harzes. Alle Versuche, hieraus das erwartete 6-Oxy-4-methyl-2, 3-diphenyl-cumaron durch Lösungsmittel zu isolieren, scheiterten an seiner Leichtlöslichkeit. Es wurde daher versucht das Oxycumaron in Form seines schwerer löslichen Benzoates aus dem Rohprodukte herauszuholen. Wir lösten es in 50 cm³ Benzol und erhitzen es mit 20 cm³ Pyridin und 20 cm³ Benzoylchlorid durch 2½ Stunden auf dem Wasserbade. Dann wurde das Benzol und das Pyridin im Ölbade möglichst abdestilliert und der Rückstand mit ungefähr 40 cm³ Alkohol versetzt. Dann wurde wieder abdestilliert. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt. Das nach Benzoessäureäthylester riechende braune Harz wurde mit 100 cm³ Eisessig zum Sieden erhitzt. Es löste sich bis auf eine kleine Menge (ungefähr 15 g) einer weißen kristallinen hochschmelzenden Substanz (siehe unten), von der nach kurzem Stehen abgesaugt wurde. Beim Stehen über Nacht kamen aus der Lösung dunkelbraune

Harze heraus. Die von diesen abgegossene braune Eisessiglösung gab nach dem Kochen mit Tierkohle beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser hellbraune Krusten. Diese wurden aus Alkohol und später aus wenig Eisessig umkristallisiert, wobei von einem zuerst ausfallenden braunen Pulver rasch abfiltriert wurde. Man erhält so einige Gramm würfelig bis prismatischer farbloser Kristalle, die nach kurzem Sintern bei 161° (korr.) schmelzen.

4.329 mg Sbst.: 13.16 mg CO_2 , 2.00 mg H_2O .

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_3$. Ber. C 83.14, H 4.98.

Gef. „ 82.91, „ 5.17.

Die Substanz löst sich schon in der Kälte leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Essigester, Pyridin und Aceton. Aus siedendem Alkohol (zirka 1:50), Eisessig (1:6), Amylalkohol, Essigsäureanhydrid und Ligroin erhält man sie in quadratischen Platten, aus verdünntem Pyridin in Stäbchen, wobei vorteilhafterweise eingepft wird. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst nicht, bei längerem Stehen färbt sich die Schwefelsäure schwach grün, später rötlich. Kalte alkoholische Lauge löst bei längerem Stehen unter Verseifung, wäßrige Lauge greift nicht an.

6-Oxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (III).

2 g 6-Benzoyloxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron wurden in 40 cm^3 fünfprozentiger methylalkoholischer Kalilauge eine Stunde zum Sieden erhitzt. Die klare hellgelbe Lösung versetzten wir mit Wasser, verjagten den Methylalkohol größtenteils und leiteten, nötigenfalls nach Filtrieren, Kohlendioxyd in die Lösung. Das ausfallende Oxycumaron klebt am Boden des Gefäßes. Es wird nach dem Abgießen der überstehenden Flüssigkeit mit Wasser gewaschen, in Methylalkohol gelöst und kalt bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und eingepft. Beim Stehen und langsamen Abdunsten des Methylalkohols scheidet sich ein Gewirr von farblosen Nadelchen aus. Sie enthalten noch Kristallalkohol gebunden und wurden durch allmähliches Erhitzen im elektrischen Trockenschranke bei 50° , bei 70° und schließlich bei 90° getrocknet. So wird das starke Sintern der Kristalle, das sonst stets beim Trocknen eintritt, verhütet. Die getrocknete Substanz schmilzt nach kurzem Sintern von 108° an bei 110° klar zusammen. Zur Reinigung kann man sie mit Vorteil auch im Kohlendioxydstrome beim Vakuum der Wasserstrahlpumpe destillieren. Das übergehende Öl läßt sich leicht aus verdünntem Alkohol kristallisieren.

3.678 mg Sbst.: 11.32 mg CO_2 , 1.83 mg H_2O .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Ber. C 83.96, H 5.37.

Gef. „ 83.94, „ 5.57.

Die Substanz ist fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Petroläther; sie kommt beim Abkühlen der Lösung als Gallerte heraus. Sie löst sich leicht schon kalt in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol erhält man auf vorsichtigen Wasserezusatz bei längerem Stehen Stäbchen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Substanz allmählich mit gelbgrüner Farbe, rasch beim Erwärmen. Bei längerem Stehen wird diese Lösung braunrot, auf Zusatz von einer Spur Salpetersäure gelb.

Phenyl-(4,6-dibenzoyloxy-2-methyl-phenyl)-keton,
 $C_{28}H_{20}O_5$ (VI).

I. 0.5 g 6-Benzoyloxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumaron (V) wurden in 10 cm³ Eisessig heiß gelöst und nach Versetzen mit 1 g Chromsäureanhydrid eine Stunde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Füllen mit Wasser wurde der weiße Niederschlag abfiltriert, in Eisessig gelöst und vorsichtig tropfenweise mit Wasser versetzt, bis Ausscheidung von Kristallen erfolgte. Vorteilhaft wurde dabei eingeeimpft. Nach dem Trocknen bei 90° durch 12 Stunden im Vakuum wurden die nach kurzem Sintern bei 103° schmelzenden Nadelchen analysiert (siehe unter I).

II. 1 g Benzoylorcin (synthetisch aus Orcin und Benzonitril nach HOESCH dargestellt) wurde in einem Gemische von 5 cm³ Pyridin und 2 g Benzoylchlorid 3 Stunden am Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen dieses Gemisches in verdünnte Schwefelsäure fiel ein braunes Öl aus, das im Kölbchen mehrmals mit Wasser gewaschen wurde. Nach dem Lösen mit Eisessig und Füllen mit Wasser erhält man zunächst ein farbloses Öl, das beim Einimpfen von einer Spur Benzoylresorcindibenzoat in Nadelchen zu kristallisieren beginnt. Nach dem wiederholten Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig und Trocknen bei 90° schmelzen die Nadelchen nach kurzem Sintern wie die nach I hergestellten bei 103°. Die Mischung der nach I und nach II dargestellten Substanz zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

I. 4.944 mg Subst.: 13.97 mg CO₂, 2.12 mg H₂O.

II. 4.398 mg Subst.: 12.45 mg CO₂, 1.76 mg H₂O.

$C_{28}H_{20}O_5$. Ber. C 77.04, H 4.62.

Gef. I „ 77.06, „ 4.80.

II „ 77.21, „ 4.48.

Die Substanz ist fast unlöslich in Petroläther, aber leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol, Eisessig und Pyridin erhält man flache Stäbchen mit abgeschrägtem Rande. Wäßrige Lauge greift bei längerem Stehen, alkoholische rasch unter Verseifung der Substanz und Gelbfärbung der Lösung an. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe.

4-Benzoyloxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron,
 $C_{28}H_{20}O_3$ (V) (Benzoat von IV).

Die bei der Darstellung des 6-Benzoyloxy-4-methyl-2,3-diphenyl-cumarons (V) in geringer Menge erhaltene hochschmelzende Substanz (siehe dort) wurde mehrmals aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Die quadratischen Platten mit abgeschrägten Kanten schmelzen dann bei 303.5° konstant und scharf. Für die Analyse wurde die Substanz zur völligen Entfernung des hartnäckig anhaftenden Essigsäureanhydrids fein gepulvert und mehrere Stunden bei 130° getrocknet.

3.534 mg Sbst.: 10.72 mg CO_2 , 1.60 mg H_2O . — 0.0797 g Sbst., gelöst in 17.805 g Nitrobenzol: $\Delta = 0.08^\circ$.

$C_{28}H_{20}O_3$. Ber. C 83.14, H 4.98; M 404.1.

Gef. „ 82.73, „ 5.06; „ 397.3.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, leichter in heißem Essigsäureanhydrid und in Essigester. Sie löst sich leicht in heißem Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Pyridin und kommt daraus wieder in quadratischen Täfelchen heraus. In konzentrierter kalter Schwefelsäure löst sie sich nicht, in der Wärme wird die Schwefelsäure schwach bläulich.

Nach den Ergebnissen der Analyse und der Molekulargewichtsbestimmung handelt es sich hier um das 4-Benzoyloxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron, wobei allerdings der hohe Schmelzpunkt auffällig ist. Verseift man den Körper mit alkoholischer Kalilauge unter Benzolzusatz, so erhält man ein weißes amorphes Produkt. Dasselbe wurde im Vakuum der Wasserstrahlpumpe im Kohlendioxidstrome bei $280-320^\circ$ destilliert und aus Eisessig umkristallisiert. Die gelben kompakten Kristalle schmelzen bei 251° . Sie stellen offenbar das 4-Oxy-6-methyl-2,3-diphenyl-cumaron dar. Ein genaues Studium der Substanz war wegen der Geringfügigkeit der zur Verfügung stehenden Menge nicht möglich.

3-Methyl-4',5',4'',5''-tetraphenyl-(difurano-2',3':1,2;3'',2'':4,5-benzol), „lineares Kondensationsprodukt“, $C_{35}H_{24}O_2$ (VIII).

15 g Orcin (1 Mol) werden mit 25.6 g Benzoin (1 Mol) durch gelindes Erwärmen über freier Flamme unter Umschwenken kurz zusammengeschmolzen. Zur erkalteten Schmelze gibt man 180 g 73%ige Schwefelsäure und erhitzt im Graphitbade unter ständigem Umrühren. Bei ungefähr 100° färbt sich die auf der Schwefelsäure schwimmende, erst gelbliche Mischung dunkel.

Sobald die Temperatur bei weiterem Erhitzen 160° erreicht hat, werden weitere 25.6 g Benzoin eingetragen und die Temperatur durch 15–20 Minuten auf dieser Höhe gehalten. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Abkühlen in einen Liter kaltes Wasser eingegossen, wobei das dunkle Harz sofort erstarrt. Es wurde mehrmals, erst mit Wasser, dann mit zweiprozentiger Natronlauge, am siedenden Wasserbade unter Durchkneten gründlich ausgezogen. Nach dem Abfiltrieren der in Alkali löslichen phenolischen Verbindungen und nach dem Waschen mit Wasser wurde der Rückstand wiederholt mit je 50 cm^3 Alkohol ausgekocht, bis er braungelb und pulverig wurde. Die so erhaltenen 21 g gaben nach dem Umkristallisieren aus der siebenfachen Menge Essigsäureanhydrid 11.5 g , nach nochmaligem Umkristallisieren 10 g einer fast farblosen Substanz, die unscharf zwischen 187° und 229° schmolz. Sie ist ein Gemisch der beiden möglichen Kondensationsprodukte von einem Mol Orcin mit zwei Molen Benzoin. Die Abtrennung des linearen Kondensationsproduktes gelingt durch wiederholtes Umkristallisieren aus der anfangs zwei- bis dreifachen, später bis fünffachen Menge siedenden Pyridins. Man läßt jedesmal erkalten und gießt dann am besten schon ungefähr nach 15–30 Minuten langem Stehen die Mutterlauge jedesmal von den sich zuerst ausscheidenden kugeligen Kristallaggregaten vorsichtig ab. Man erhält so schließlich in einer Menge von 3.0 g (5% der Theorie) farblose Tafeln, die bei 272.5° (korr.) konstant schmelzen. Sie stellen das lineare Kondensationsprodukt dar. (Die in den abgegossenen Mutterlaugen befindlichen Anteile der Substanz dienen zur Gewinnung des angulären Kondensationsproduktes, siehe unten.)

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 110° getrocknet.

3.029 mg Subst.: 9.77 mg CO_2 , 1.50 mg H_2O . — 3.160 mg Subst.: 10.24 mg CO_2 , 1.48 mg H_2O .

$\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{O}_2$. Ber. C 88.20, ; H 5.08.

Gef. „ 87.97, 88.38; „ 5.54, 5.24.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in siedendem Alkohol, sie ist etwas löslich in siedendem Aceton, Eisessig (1:400), und Essigsäureanhydrid (1:75), gut in siedendem Pyridin (1:5) und Amylalkohol sowie schon in der Kälte in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und Essigester. Aus Amylalkohol kommen beim Erkalten pulverige Teilchen (Dendriten) heraus (beim angulären Kondensationsprodukte zum Unterschiede Nadelchen), aus Eisessig kompakte strahlige Gebilde oder dreidimensional ziemlich gleich entwickelte Kristalle, aus Essigsäureanhydrid sternförmig angeordnete Spieße, aus mäßig verdünntem Pyridin Tafeln von rhombischem Umriss, aus stark ver-

dünntem Pyridin Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper bei Zimmertemperatur nicht, bei mäßigem Erwärmen ein wenig mit grüner Farbe. In kalter konzentrierter Schwefelsäure, die mit einer Spur Salpetersäure versetzt ist, löst er sich rasch mit gelbroter Farbe. Alle Lösungen fluorescieren im Sonnenlichte mehr oder weniger stark violett, im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet der Körper stark auf.

3,5-Dibenzoyloxy-1-methyl-2,6-dibenzoyl-benzol,
 $C_{35}H_{24}O_6$ (IX).

0.3 g 3-Methyl-4', 5', 4'', 5''-tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 3'', 2'': 4, 5-benzol) (VIII) werden in 20 cm³ siedendem Essigsäureanhydrid gelöst, mit 0.6 g Chromsäureanhydrid unter Umschwenken versetzt und eine Stunde am Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten gibt man 100 cm³ Wasser hinzu, läßt über Nacht stehen und kristallisiert den erhaltenen gelblichen Niederschlag mehrfach aus der ungefähr zehnfachen Menge Eisessig um. Man erhält so farblose Spieße oder Platten mit rhombischem Umrisse, die nach kurzer Sinterung bei 190° schmelzen.

Zur Analyse wurde bei 110° getrocknet.

4.267 mg Sbst.: 12.11 mg CO₂, 1.79 mg H₂O.

$C_{35}H_{24}O_6$. Ber. C 77.75, H 4.48.

Gef. „ 77.40, „ 4.69.

Die Substanz löst sich fast nicht in Ligroin, sehr wenig in kaltem Alkohol, ziemlich in siedendem. Aus letzterem kommt sie in Täfelchen von rhombischem Umrisse mit einspringenden Ecken (Zwillingsbildungen), aus verdünntem Alkohol, Pyridin oder Aceton in Nadeln heraus. In Äther löst sie sich ziemlich, leicht in kaltem Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Benzol, Pyridin, Essigester und Essigsäureanhydrid. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper rasch mit gelber Farbe. In wäßriger Lauge ist er unlöslich, von warmer alkoholischer Lauge wird er rasch angegriffen und mit gelber Farbe gelöst.

3,5-Dioxy-1-methyl-2,6-dibenzoyl-benzol,
 $C_{21}H_{16}O_4$ (X).

0.5 g 3,5-Dibenzoyloxy-1-methyl-2,6-dibenzoyl-benzol (IX) werden mit einer Lösung von 0.5 g Kaliumhydroxyd in 20 cm³ Alkohol eine halbe Stunde gekocht. Die dunkelrote Lösung wird in 150 cm³ Wasser eingegossen und filtriert. Beim Einleiten von Kohlendioxyd fällt alsbald ein gelbes Pulver aus, das abgesaugt und aus wenig verdünntem Eisessig oder Pyridin umkristallisiert wird. Die hellgelben Nadeln schmelzen bei 211°.

4.259 mg Sbst.: 11.77 mg CO₂, 2.01 mg H₂O.

$C_{21}H_{16}O_4$. Ber. C 75.87, H 4.86.

Gef. „ 75.37, „ 5.28.

Die Substanz löst sich nur spurenweise in Ligroin, wenig in kaltem Schwefelkohlenstoff, leicht dagegen in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Eisessig, Aceton und Alkohol erhält man auf Wasserzusatz Nadelchen. Konzentrierte kalte Schwefelsäure löst den Körper leicht mit gelber Farbe. In heißem Wasser löst er sich nur sehr schwer. Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung braunrot.

3, 5-Diacetoxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol

$C_{25}H_{20}O_6$ (Diacetat von X).

0.25 g 3, 5-Dioxy-1-methyl-2, 6-dibenzoyl-benzol werden in 4 cm³ Essigsäureanhydrid zwei Stunden zum Sieden erhitzt, wobei die ursprünglich gelb gefärbte Lösung lichter wird. Nach dem Zersetzen des Essigsäureanhydrids durch Wasser und dem Umkristallisieren der Substanz aus wenig Eisessig erhält man prachtvolle Platten mit rhombischem Umrisse, die bei 159.5° schmelzen.

4.293 mg Subst. : 11.38 mg CO₂, 1.99 mg H₂O.

$C_{25}H_{20}O_6$. Ber. C 72.09, H 4.84.

Gef. „ 72.20, „ 5.18.

Der Körper ist unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol. Er löst sich ziemlich in Äther sowie in kaltem Schwefelkohlenstoff und Eisessig, leicht in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Aceton, Eisessig und Pyridin erhält man ihn in Nadelchen. In kalter konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure verblaßt.

5-Methyl-4', 5', 4'', 5''-tetraphenyl-(difurano-2', 3': 1, 2; 2'', 3'': 3, 4-benzol), („Anguläres Kondensationsprodukt“)

$C_{35}H_{24}O_2$ (XI).

Die gesammelten Pyridinmutterlaugen, welche bei der Fraktionierung des linearen Kondensationsproduktes (VIII) anfielen, wurden etwas eingeeengt. Nach erfolgter erster Kristallisation wurde von dem ausgefallenen schwerer löslichen Anteil rasch durch Abgießen getrennt. Dieses Einengen und rasche Abgießen der Mutterlauge von dem Ausgeschiedenen wird solange wiederholt, als sich noch kugelige Kristallaggregate absetzen. Die Mutterlauge scheidet schließlich beim Stehen über Nacht ein weißes feines Pulver aus, das zwischen 198 und 214° schmilzt.

Man löst es in der ungefähr 100—130 fachen Menge Eisessig, wozu längeres Kochen unter Rückfluß erforderlich ist. Bei bereits genügender Reinheit der Substanz scheiden sich beim Erkalten farblose, bis zu 1 cm lange Nadeln ab. Man trennt sie rasch durch Absaugen oder Abgießen von der noch lauwarmen

Mutterlauge. Dieses Verfahren führt trotz der größeren Löslichkeit des angulären Kondensationsproduktes zum Ziele. Es kristallisiert nämlich aus Eisessig in Nadeln, die sich wegen ihrer größeren Oberfläche rasch ausscheiden können, während das in geringer Menge noch vorhandene lineare Kondensationsprodukt aus dem gleichen Lösungsmittel in kompakten, nach den drei Dimensionen des Raumes annähernd gleich entwickelten Kristallen herauskommt, deren Abscheidung längere Zeit in Anspruch nimmt. Durch mehrmalige Wiederholung dieses verlustreichen Verfahrens erhielten wir schließlich eine kleine Menge (ungefähr 2% d. Theorie) farbloser Nadeln, die bei 215° nach kurzer Sinterung schmolzen.

3.983 mg Sbst.: 12.86 mg CO₂, 1.91 mg H₂O.

C₃₈H₂₄O₂. Ber. C 88.20, H 5.08.

Gef. „ 88.06, „ 5.37.

Die Substanz ist unlöslich in Ligroin, sie löst sich schwer in siedendem Alkohol, etwas besser in siedendem Eisessig (1:100), Amylalkohol und Essigsäureanhydrid. Sie löst sich schon in der Kälte leicht in Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Essigester und Pyridin. Sie kristallisiert meist in Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie unlöslich, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure verharzen die Substanzteilchen und lösen sich teilweise mit rotgelber Farbe. Die Lösungen der Substanz fluorescieren mehr oder weniger. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchten die Kristalle violett auf.

Klärungspunkte der Mischschmelzen Benzoin + Orcin

Orcin %	Benzoin %	Klärungs-(Sinterungs-)Punkte
100	0	109°
75.3	24.7	97°
66.5	33.5	91° (83°)
59.9	40.1	85° (83°)
58.3	41.7	83°
55.6	44.4	86.5° (83°)
46.3	53.7	97.5° (83°)
36.9	63.1	107.5°
25.5	74.5	117°
0	100	133.5°

Uranbestimmungen in Quellen südöstlich des Erzgebirges bis zum Wiener Thermalgebiet

Von

J. HOFFMANN

Aus dem Institut f. chem. Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 6. 6. 1941. Vorgelegt in der Sitzung vom 19. 6. 1941)

1. Beziehungen der Marienbader-Tepler zu den Franzensbader Quellen.

Die aus dem Franzensbader Moirlager austretenden Mineralquellen liegen in einer NWSO verlaufenden Zone, die dem Verlauf des Schladerbaches folgt. Es lassen sich sowohl Zusammenhänge einzelner Quellaustritte, wie auch Schnittlinien gehäufte Quellaustritte erkennen. Die Schnittlinien gehäufte Quellaustritte streben einem südlich von Moirlager gelegenen Schnittpunkt zu. Eine südlich vom Moirlager entspringende Mineralquelle stellt sichtlich den Anschluß an die südöstlich gelegenen Mineralquellen von Königswart und Marienbad her. Die Verbindungslinie der Franzensbader-Königswarter-Marienbader Quellen verläuft NWSO, die der Marienbader-Tepler¹ Quellen WO.

2. Die Marienbader Quelle.

Von der Marienbader Brunnenverwaltung wurden die Quellproben in grünen, mit Metallpreßhülsen versehenen Mineralwasserflaschen übermittelt, was zur Folge hatte, daß auf bisher unbekannte Spuren nicht geprüft werden konnte. Die untersuchten Probelösungen zeigten, aus verschiedenen Flaschen entnommen, verschiedenes Aussehen. Manche der Lösungen waren stark, manche schwächer getrübt. Beim Entleeren der eben geöffneten Flasche wurde entweder kein Freiwerden von Kohlensäurebläschen oder das Freiwerden nur spärlich beobachtet. Die Verschiedenheit ging offensichtlich damit Hand in Hand, daß der Metallpreßverschluß verschieden gut schloß. Der Geschmack sämtlicher untersuchter Proben war salzig zusammenziehend.

¹ Hier liegen etwa die Quellen von Abaschin, Podhorn, Gramling und Enkengrün. Quellen wie die von Einsiedel, Tepl, Schrikowitz, Sahradek und Konstantinbad streichen gleichlaufend mit dem Quarzpfahl.

Die Wasserstoffionenkonzentration.

Die best verschlossenen Flaschen wurden sofort nach dem Öffnen mit dem MERKschen Universalindikator geprüft und durch den Vier-Elf-Indikator nachgeprüft. Die Anfangswerte entsprachen übereinstimmend $p_H = 7$; sie veränderten bei Stehenlassen der Proben in verschiedenen Zeiten. Es lagen neutral reagierende Lösungen vor, die sich in verschiedener Weise alkalisch änderten.

Beziehungen des Marienbader Kreuzbrunn, 96°, zu Franzensbader Quellen.

Die folgende Gegenüberstellung läßt eine gradweise Verschiedenheit und eine nahe Verwandtschaft der Quellen erkennen:

	K	Na	Li	Mg	Ca	Mn	Fe
Glauberquelle 1:	51'8,	2518'6,	9'9,	35'02,	116'8,	0'07,	3'72
Glauberquelle 2:	156'7,	6391'4,	99'9,	146'5,	538'9,	0'11,	6'77
Kreuzbrunn ² :	293'3,	2945'9,	2'0,	121'66,	246'6,	4'46,	20'3
	Al	Cl	SO ₄	HCO ₃	H ₂ SiO ₃	HPO ₄	
Glauberquelle 1:	0'45,	1113'3,	3278'0,	81313'5,	73'5,	0'65	
Glauberquelle 2:	0'17,	2541'7,	1024'0,	23354'0,	75'8,	0'00	
	Sr	Ba					
Kreuzbrunn :	3'70,	1199'9,	3724'5,	2931'0,	74'48,	0'44,	0'50, 0'30
Glauberquelle 1:	1933'88	CO ₂	8515'38	10.449'21	Summe der Bestandteile ohne und mit CO ₂		
Glauberquelle 2:	908'81		654'56	4.562'66			
Kreuzbrunn :	2077'50		11.569'00	13.646'00			

Der Kreuzbrunn ist die salzreichste der Quellen, die den größten Gehalt an freier Kohlensäure hat; während sie auch den höchsten Sulfationengehalt zeigt, hält ihr Hydrocarbonationengehalt einen Mittelwert ein. Sind die Franzensbader Quellen, unter denen einzelne einen nachweisbaren Borsäuregehalt haben, durch Fumarolen bedingt anzunehmen, so sind sie doch insgesamt als alkaliärmere Tiefenwässer anzusprechen, die aus höhergelegenen Schichten vadose Zuflüsse erhalten. Die erheblichen Sulfatmengen sämtlicher Quellen sind wohl kaum primär, sondern kamen vermutlich durch Auslaugung sulfatreicher höherer Schichten in die Quelllösungen.

² Die Analysenwerte des Kreuzbrunn wurden von der Badeverwaltung beige stellt.

Die Uranbestimmung des Kreuzbrunn.

Wurden diesmal Probelösungen benutzt, die nicht unmittelbar der Quelle entnommen und zweifellos verändert waren, so hatte es kaum Einfluß auf die Uranbestimmung der Quelle. Da nur durch Ockerabsätze Uranverluste zu befürchten waren, wurde der reichliche Bodenbelag quantitativ berücksichtigt. Die Gefahr, daß eine kurze Ausspülung mit verdünnter Salzsäure die Flaschenwände in unerwünschterweise angriff, bestand nach früheren Untersuchungen nicht.

Vermutlich stammen die in den Probelösungen nachweisbaren Zinnionen den Metallkapseln der Flaschen, die eine Stanniol-einlage haben.

Nach der Entfernung der Phosphationen der Quelllösungen durch die Molybdatmethode wurden die Sesquioxidhydrate wiederholt gefällt und das Uran durch käufliches Ammoniak und Ammoniumcarbonat, bzw. durch Ammoniumcarbonat allein abgetrennt. Die mit der Uranmenge aktivierten, durchschnittlich 0.025 g schweren, gleichgroßen Natriumfluoridgläser ergaben, von Ultraviolett angeregt, durchschnittlich die Fluorescenz 10^{-7} gU. Da 1.000 g Natriumfluorid und der Abdampfungsrückstand von zwei Liter Quelllösung benutzt wurden, ergibt sich der Uran-gehalt zu $4 \cdot 10^{-6}$ gU/2 = $2 \cdot 10^{-6}$ gU/1 Liter Kreuzbrunn.

3. Mineralquellen des Tepler Hochlandes.

An verschiedenen Stellen treten in der Umgebung der Stadt Tepl Säuerlinge zutage, die als willkommene Trinkquellen benutzt werden. Der der Stadt zunächst gelegene, im Volksmund „Stinkersaling“ genannte Säuerling von ausgezeichnetem Geschmack, hinterläßt in seinem natürlichen Gerinn braune, sulfidische Ockermassen, die sich durch die Felder bis zu weit von der Quelle entfernten Stellen verfolgen lassen. In der sulfatig-kohlensäurehaltigen Quelle sind erhebliche Mengen organischer Substanzen nachweisbar, die Sulfate reduzieren und wohl den schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff³ bedingen. Wegen seines beträchtlichen Eisengehaltes und der purgierenden Wirkung wird der Säuerling als Heiltrank gepriesen.

Der Prosauer Sauerbrunn.

Während die kleineren Säuerlinge der nächsten Umgebung der Stadt allgemein zugänglich sind, ist der bei Prosau entspringende in Privatbesitz übergegangen und wird als wohl-

³ Die p_H wurden nicht geprüft; möglicherweise steht diese Quelle den Vitriolquellen nahe oder ist als solche zu werten.

schmeckendes Tafelwasser in den Handel gebracht. Die unmittelbar der Quelle entnommenen Probelösungen sind kurz nach ihrer Entnahme analysiert worden. Trotz des unvermeidlichen Schüttelns während des Transportes kamen die Lösungen völlig klar und ohne Sedimentbildung in Wien an.

Die Wasserstoffionenkonzentration, wie vorher bestimmt, ergab den Anfangswert $p_H = 6/15^\circ$, der zwei Stunden verblieb, nach drei Stunden zu $p_H = 7/16^\circ$ und nach sieben Stunden zu $p_H = 8/15^\circ$ veränderte. Eine zwei Monate gelagerte Probelösung, die völlig klar geblieben war und nur ein spuröses Sediment gebildet hatte, ergab den Anfangswert $p_H = 7/17^\circ$. Das spez. Gewicht wurde mit 1'0012 ermittelt. Qualitativ waren u. a. Chlorionen, nicht aber Brom- und Jodionen nachweisbar. Spektrographisch ließen sich auch Kalium-, Strontium- und Lithiumionen aufdecken.

Die Uranbestimmung.

Die Beseitigung von Phosphationen und die Fällung sowie die Abtrennung der Uranmenge erfolgte in gleicher Weise, wie früher. Bei der Abtrennung des Urans fielen die in der Quelle gelösten Manganionen auf, die so erheblich waren, daß sie teilweise der Urantrennung folgten und die mit Uran aktivierten Natriumfluoridgläser grünlich verfärbten, so daß sie vor der Feststellung ihrer Leuchtstärke durch reduzierendes Umschmelzen entfärbt werden mußten. Die starke blaugrüne Färbung der 25 mg schweren Natriumfluoridgläser, das verhältnismäßig rasche Rekristallisieren während des Liegens im Exiccator zu bräunlich-grauen Massen besagt, daß etwa $40 \cdot 25 \gamma \text{ Mn}^4$ bei der Urantrennung als Manganhydrocarbonat mitgingen, somit der Mangan-gehalt des Sauerbrunns noch größer ist.

Das Gewicht, sowie die Größe der Natriumfluoridgläser und die benutzte Natriumfluoridmenge war die gleiche wie vorher, die verwendete Trockensubstanz des Sauerbrunns entsprach dagegen nur 1892 cm^3 . Die Lichtstärke der Natriumfluoridgläser lag stets gleichbleibend zwischen den Werten $5 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-6} \text{ gU}$, so daß der Mittelwert $75 \cdot 10^{-7} \text{ gU}$ in Rechnung zu setzen war. Die Uranmenge entspricht somit: $3 \cdot 10^{-5} / 1892 = 16 \cdot 10^{-5} \text{ gU} / 1 \text{ Liter Prosauer Sauerbrunn}$.

Er ist daher uranedler als der Marienbader Kreuzbrunn.

⁴ J. HOFFMANN, Über einen empfindlichen Mangannachweis durch Natriumfluorid. Sprechsaal, 74, Nr. 5 (1941). Die im obigen Fall erfaßte Menge entspricht somit etwa 0'0001 Mn.

Die Uranbestimmung des Kreuzbrunn.

Wurden diesmal Probelösungen benutzt, die nicht unmittelbar der Quelle entnommen und zweifellos verändert waren, so hatte es kaum Einfluß auf die Uranbestimmung der Quelle. Da nur durch Ockerabsätze Uranverluste zu befürchten waren, wurde der reichliche Bodenbelag quantitativ berücksichtigt. Die Gefahr, daß eine kurze Ausspülung mit verdünnter Salzsäure die Flaschenwände in unerwünschterweise angriff, bestand nach früheren Untersuchungen nicht.

Vermutlich stammen die in den Probelösungen nachweisbaren Zinnionen den Metallkapseln der Flaschen, die eine Stanniol-einlage haben.

Nach der Entfernung der Phosphationen der Quellösungen durch die Molybdatmethode wurden die Sesquioxhydhydrate wiederholt gefällt und das Uran durch käufliches Ammoniak und Ammoniumcarbonat, bzw. durch Ammoniumcarbonat allein abgetrennt. Die mit der Uranmenge aktivierten, durchschnittlich 0.025 g schweren, gleichgroßen Natriumfluoridgläser ergaben, von Ultraviolett angeregt, durchschnittlich die Fluorescenz 10^{-7} gU. Da 1.000 g Natriumfluorid und der Abdampfungsrückstand von zwei Liter Quellösung benutzt wurden, ergibt sich der Uran-gehalt zu $4 \cdot 10^{-6}$ gU/2 = $2 \cdot 10^{-6}$ gU/1 Liter Kreuzbrunn.

3. Mineralquellen des Tepler Hochlandes.

An verschiedenen Stellen treten in der Umgebung der Stadt Tepl Säuerlinge zutage, die als willkommene Trinkquellen benutzt werden. Der der Stadt zunächst gelegene, im Volksmund „Stinker-saling“ genannte Säuerling von ausgezeichnetem Geschmack, hinterläßt in seinem natürlichen Gerinn braune, sulfidische Ockermassen, die sich durch die Felder bis zu weit von der Quelle entfernten Stellen verfolgen lassen. In der sulfatig-kohlensäurehaltigen Quelle sind erhebliche Mengen organischer Substanzen nachweisbar, die Sulfate reduzieren und wohl den schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff³ bedingen. Wegen seines beträchtlichen Eisengehaltes und der purgierenden Wirkung wird der Säuerling als Heiltrank gepriesen.

Der Prosauer Sauerbrunn.

Während die kleineren Säuerlinge der nächsten Umgebung der Stadt allgemein zugänglich sind, ist der bei Prosau entspringende in Privatbesitz übergegangen und wird als wohl-

³ Die p_H wurden nicht geprüft; möglicherweise steht diese Quelle den Vitriolquellen nahe oder ist als solche zu werten.

schmeckendes Tafelwasser in den Handel gebracht. Die unmittelbar der Quelle entnommenen Probelösungen sind kurz nach ihrer Entnahme analysiert worden. Trotz des unvermeidlichen Schüttelns während des Transportes kamen die Lösungen völlig klar und ohne Sedimentbildung in Wien an.

Die Wasserstoffionenkonzentration, wie vorher bestimmt, ergab den Anfangswert $p_H = 6/15^\circ$, der zwei Stunden verblieb, nach drei Stunden zu $p_H = 7/16^\circ$ und nach sieben Stunden zu $p_H = 8/15^\circ$ veränderte. Eine zwei Monate gelagerte Probelösung, die völlig klar geblieben war und nur ein spuröses Sediment gebildet hatte, ergab den Anfangswert $p_H = 7/17^\circ$. Das spez. Gewicht wurde mit 1'0012 ermittelt. Qualitativ waren u. a. Chlorionen, nicht aber Brom- und Jodionen nachweisbar. Spektrographisch ließen sich auch Kalium-, Strontium- und Lithiumionen aufdecken.

Die Uranbestimmung.

Die Beseitigung von Phosphationen und die Fällung sowie die Abtrennung der Uranmenge erfolgte in gleicher Weise, wie früher. Bei der Abtrennung des Urans fielen die in der Quelle gelösten Manganionen auf, die so erheblich waren, daß sie teilweise der Urantrennung folgten und die mit Uran aktivierten Natriumfluoridgläser grünlich verfärbten, so daß sie vor der Feststellung ihrer Leuchtstärke durch reduzierendes Umschmelzen entfärbt werden mußten. Die starke blaugrüne Färbung der 25 mg schweren Natriumfluoridgläser, das verhältnismäßig rasche Rekristallisieren während des Liegens im Exiccator zu bräunlich-grauen Massen besagt, daß etwa $40 \cdot 25 \gamma \text{ Mn}^4$ bei der Urantrennung als Manganhydrocarbonat mitgingen, somit der Mangan-gehalt des Sauerbrunns noch größer ist.

Das Gewicht, sowie die Größe der Natriumfluoridgläser und die benutzte Natriumfluoridmenge war die gleiche wie vorher, die verwendete Trockensubstanz des Sauerbrunns entsprach dagegen nur 1892 cm^3 . Die Lichtstärke der Natriumfluoridgläser lag stets gleichbleibend zwischen den Werten $5 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-6} \text{ gU}$, so daß der Mittelwert $75 \cdot 10^{-7} \text{ gU}$ in Rechnung zu setzen war. Die Uranmenge entspricht somit: $3 \cdot 10^{-5} / 1892 = 16 \cdot 10^{-5} \text{ gU} / 1 \text{ Liter Prosauer Sauerbrunn}$.

Er ist daher uranedler als der Marienbader Kreuzbrunn.

⁴ J. HOFFMANN, Über einen empfindlichen Mangannachweis durch Natriumfluorid. Sprechsaal, 74, Nr. 5 (1941). Die im obigen Fall erfaßte Menge entspricht somit etwa 0'0001 Mn.

4. Die heiße Schwefelquelle von Schallerbach.

Die Schwefeltherme der Temperatur 36'6° dankt ihre Entdeckung einem 1917 mißglücktem Bohrversuch auf Erdöl, der in Wallern vorgenommen wurde. Als die Bohrung 293 m erreicht hatte, mußte sie wegen Einbruches von Schwefelwasser eingestellt werden. Die anschließend bei Schallerbach unternommenen Bohrungen stießen bei 350 m auf eine, zwischen Schlier eingelagerte Sandschichte, die Erdgase und Ölspuren aufdeckten. Dem glimmerreichen Schlier folgte bei 460 m Sand, aus dem Gase und heißes Wasser empordrangen. Bei den 1919 bis 478 m vorgetriebenen Bohrungen wurde pyritführenden Sand angefahren. Darüber, ob die Therme, deren Schüttung 600 Liter/Sek. beträgt, als juvenil zu werten ist, sind die Meinungen geteilt. Die nachgewiesene Borsäure zu $3 \cdot 10^{-3}$ g HBO_2 verrät auf alle Fälle die Mitwirkung von Fumarolen. Das farblose, schwach nach Schwefelwasserstoff riechende Wasser enthält Spuren von Pyritpartikeln. FRESSENIUS stellte fest, daß die an der Quelle meßbare Aktivität zu 1'2 M.E./Liter und der schwach bittere Geschmack des Wassers in kurzer Zeit verflüchtet. Als wesentliche Bestandteile sind aufdeckbar gewesen: Kalium, Lithium, Germanium, Barium, Beryllium, Silber, Kupfer und Jod; der Mangangehalt zu $3 \cdot 10^{-5}$ gMn/Liter übertrifft den nachweisbaren Eisengehalt. Hand in Hand mit dem Auftreten von Quellgasen, die aus 78'8 Vol-% Stickstoff und Edelgasen 21'2 Vol-% Methan, sowie Schwefelwasserstoff- und Kohlendioxydspuren bestehen, geht der Nitrit- und Nitratgehalt der Quelle. Vermutlich ist das Fehlen vulkaner oder durch vadoser Wässer bedingter Ammoniumspuren durch den Luftsauerstoff der durchströmten Sandschichten zu erklären.

Das Untersuchungsmaterial.

Von der Brunnenverwaltung wurden 50 Liter Quelllösung zur Verfügung gestellt, die in Weißglasflaschen verstöpselt und am 3. Tage untersucht wurden. Bohrproben waren an Ort und Stelle nicht mehr verfügbar, weshalb von den 1918 gesammelten, im Linzer Landesmuseum befindlichen Probematerial angesprochen werden mußte, das DR. J. SCHADLER, dem Verfasser übermittelte. Zur Analyse der Quelllösung wurden mit Rücksicht auf die Salzkonzentration 0'564 g feste Stoffe/Liter 18 Liter eingedampft und der Abdampfungsrückstand untersucht. Der analy-

sierte Schlier war wie alle übrigen Proben braungrau, fettig, und mit kleinen Quarzkörnern untersetzt; der Sand bestand hauptsächlich aus sehr feinkörnigem Quarzsand, der nur zuweilen größere weißlich bis schwach bläulichweiße, runde bis kugelige Quarze und vereinzelte sechseckige, dunkelbraune Glimmerplättchen⁵ enthielt. Die Sandprobe entstammte der Bohrung von 1918 der Tiefe 461·3 m; der Schlier, der der gleichen Bohrung entstammte, wurde bei der Tiefe von 122·7 m entnommen.

Der Sand

der aus

80·57 % SiO_2
9·76 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
<u>9·67 % Erdalkalioxyde + Alkalioxyde (Rest)</u>
100·00 %

bestand, ergab nach dem Aufschluß eine farblose Lösung und beim Füllen des Sesquioxhydhydrate einen weißen Niederschlag, was besagt, daß er nur Spuren farbiger Metallverbindungen enthält. Zur Erfassung des gesamten Urangehaltes wurde deshalb eine dreifache Fällung unter Zusatz von absolut uranfreiem Ferrichlorid vorgesehen.

Die Fluoreszenzstärke der abgetrennten Uranmenge entsprach genau $5 \cdot 10^{-8} \text{ g U}$, woraus sich ergab:

$$40 \cdot 5 \cdot 10^{-8} \text{ g U} / 1 \cdot 0000 \text{ g Sand} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ g U} / 1 \text{ g Sand} = 2 \cdot 10^{-4} \% \text{ U.}$$

Der Schlier.

Eine zur Orientierung vorgenommene Analyse, wobei nur ein wolkiger Alkalicarbonataufschluß erzielbar war, ergab:

2·50 % H_2O , 100 bis 105°.
 13·54 % Hydratwasser + organische Substanzen, 1000°.
 48·95 % SiO_2 .⁶
20·37 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$; hiervon 4·21 % Fe_2O_3 .
 85·36 %; somit 14·64 % Oxyde der Erden und Alkalien.

⁵ Die Dimensionen der lichten, stark lichtbrechenden Glimmer entsprach durchschnittlich der Größe der Quarzpartikel, während die Formen des dunklen Glimmers das zehn- bis zwanzigfache erreichte.

⁶ Vergleichshalber seien die durchschnittlichen Zusammensetzungen angeführt:

Tone	H_2O	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
Primär:	16·3,	49·4,	30·1,	3·9,	—	0·38,	—	—
Sekundär:	6·7,	61·9,	20·73,	5·01,	0·59,	0·5,	0·2,	3·2

Bei der Uranbestimmung wirkte sich der scheinbar hohe Calciumgehalt derart störend aus, daß die Sesquihydratfällungen und die Urantrennungen öfters als sonst umgefällt werden mußten.

Die Fluoreszenzstärke der abgetrennten Uranmenge entsprach durchschnittlich $5 \cdot 10^{-9}$, weshalb der Uranwert ist:

$$200 \cdot 10^{-9} \text{ gU/1g} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ gU/1g Schlier} = 2 \cdot 10^{-5} \% \text{ U.}$$

Die Schwefelquelle.

Wegen der vorhandenen geringen Menge der gelösten Stoffe wurde vorerst der Abdampfungsrückstand von 18 Liter verwendet. Unter Benützung von Ferrichlorid MERCK, p. a., das einer dreifachen Urantrennung unterworfen wurde, ergab sich nach Entfernung sämtlicher fluoreszenzstörender Ionen qualitativ eine stark ausgeprägte Fluoreszenz des Urans. Die verbliebene Probenmenge von etwa 30 Liter Quelllösung wurde dazu benützt, festzustellen, ob Spuren Seltener Erden nachweisbar sind. Hierbei wurde Al, Th, Zr, Fe, Ti und die S. E. entsprechend mit Hydroxylaminhydrochlorid und Ammoniak gefällt und die Seltenen Erden in saurer Lösung durch siedende, kalt gesättigte Oxalsäurelösung niederschlagen gesucht. Da aber das Ergebnis negativ ausfiel, enthält die Quelle keine auf diesem Wege erfaßbaren Spuren Seltener Erden.

Die quantitative Uranbestimmung

Die Natriumfluoridmenge war 1'0000 g, die mit Uran aktivierten Gläser hatten durchschnittlich das Gewicht von 0'0298 g. Der Multiplikator des Fluoreszenzwertes ist somit 33'55.

Die Fluoreszenzstärke der Gläser war über 10^{-6} gU gelegen. Da die Grenze überschritten erschien, bei der die Lichtstärke der zur Aktivierung benutzten Uranmenge entspricht, wurden die Gläser nochmals gelöst, mit der neunfachen Fluoridmenge, d. i. 0'2682 g versetzt, die Lösung eingedampft und der Lösungsrückstand neuerlich langandauernd vermengt. Obgleich die Fluoreszenz dieser zehnfach verdünnten Gläser wiederum höher als 10^{-6} gU feststellbar war, konnte sie durch nochmaliges neunfaches Verdünnen der Gläser mit $5 \cdot 10^{-6} \text{ gU}$ sichergestellt werden, weshalb der ursprüngliche Wert der unverdünnten Gläser mit $5 \cdot 10^{-5} \text{ gU}$ in Rechnung zu nehmen war. Die Quelllösung enthält daher: $33'55 \cdot 5 \cdot 10^{-5} \text{ gU/18 Liter} = 167'65 \cdot 10^{-5} \text{ gU/18} = 9'31 \cdot 10^{-5} \text{ gU/1 Liter Schwefelquelle}$. Die Schallerbacher Schwefel-

quelle ist somit die uranedelste sämtlicher bisher untersuchten Thermen und Mineralquellen.

Das Ergebnis ist insofern beachtenswert, als es sich gleichzeitig um die eisenärmste aller bisher analysierten Quellösungen handelt, wobei vorzugsweise die in 1 kg Quelllösung enthaltenen 307.6 mg HCO_3' für den Urangehalt ursächlich sind. Zu den bekannten Reizspuren der Schallerbacher Quelle, wie J' , $(\text{SO}_4)''$, $(\text{PO}_4)''$, $(\text{NO}_3)'$, $(\text{NO}_2)'$, $(\text{HS})'$, HBO_2 , u. a. gesellt sich noch das $(\text{UO}_2)''$, dessen Giftwirkung an der obersten Stelle der Giftliste steht, dessen therapeutische Wirkung schon deshalb außer Zweifel ist, weil es in der gleichen Größenordnung, wie es in der Schallerbacher Schwefelquelle vorhanden ist, auch in den Karlsbader Thermen gelöst vorkommt. Da die Größenordnung dieses Giftstoffes den heißen Quellen der Tiefe entspricht, erscheint die juvenile Herkunft der Schallerbacher Quelle neuerlich gestützt. Vermutlich ist die Ursache, wieso der absolute Uranwert der Schallerbacher Quelle den der unmittelbar dem Granit entspringenden Karlsbader Thermen übertrifft, darin zu suchen, daß die Schallerbacher Quelle in Tiefen von etwa 350 m verschiedene Sandschichten durchsetzt, in denen die gelösten Hydrocarbonationen Gelegenheit haben, Uranylcarbonatkomplexe in Lösung zu bringen. Kannte man bisher nur die gemessene, in kurzer Zeit verflüchtende Aktivität der Schallerbacher Therme von 1.2 M. E. die Radon ohne einen erfaßbaren Radiumgehalt zuzuordnen war, so ist nun auch die Muttersubstanz der radioaktiven Stoffe zu $93 \cdot 10^{-5} \text{ gU/Liter}$ erfaßt, die allerdings bei Trinkkuren besonders beachtenswert erscheint.

5. Die Wiener Thermallinie.

Geologischer Umriß.

Die Thermallinie des Wiener Beckens ist die Folge des allmählichen Alpen-Karpathenbruches, der durch radiale Kräfte hervorgerufen wurde. Die Thermalspalte wurde später durch jüngere Bildungen, wie durch Tegel, Konglomerate, diluvialen Schotter u. a. überdeckt. Ähnlich wie bei der Karlsbader Thermalspalte, treten an Schnittpunkten der Thermenlinie mit Querbrüchen Quellen zutage. Die südlich gelegenen Quellen besagen durch ihre Salzarmut und Höchsttemperaturen bis 20° , daß sie durch vadosse Wässer verdünnt sind. Die südlich von Baden gelegenen Quellen sind schon konzentrierter, doch haben sie, trotz der Nähe von Baden, keinen Schwefelwasserstoff gelöst. Ihre

Höchsttemperatur beträgt 23° . Auffällig ist die verschiedene Breite der Thermenlinie. Sie mißt bei den Meidlinger, dem Sandstein entspringenden Quellen, etwa 2 km , bei den Badener, dem Kalkstein entspringenden Schwefelquellen, nur etwa 0.9 km . Die Badener Quellen liegen im Schnitt der Thermallinie mit dem Schwechatbruch. Ihre Temperaturen schwanken zwischen 23.4 bis 35.1° . Die wichtigsten, dreizehn an der Zahl, haben eine tägliche Schüttung von $5,931.656$ Liter. Mit Ausnahme der Perigrinquelle, die von Schwefelwasserstoff befreit und mit Kohlendioxyd versetzt, als Trinkquelle versendet wird, werden die anderen nur als Badethermen benützt. Andere Quellen, wie die zu Maria Theresiens Zeit vom Hof vielbesuchten Mannersdorfer Quellen sowie die schon den Römern bekannten Mödlinger und Heiligenstätter Quellen bzw. des ehemaligen Heilbrunnens des Brünnelebades, von dem nur der Name erhalten ist, haben nur historisches Interesse. Die SSW-NNO streichende Thermallinie endet nicht in Wien. Die nördlich von Wien vorhandenen Quellen von Pyrawarth, Poysdorf, Voitelsbrunn, sowie die in Südmähren gelegenen besagen, daß eine nördliche Fortsetzung der Thermenlinie besteht.

1. Thermen der südlichen Thermenlinie.

Von der Badener Kurverwaltung wurden gewählt:

A Die Ursprungsquelle auch Römerquelle genannt, die als die nördlichste und höchstgelegene Therme im Kurhaus in einem drei Meter tiefen Quellschacht des Triasdolomit gefaßt ist, steht angeblich mit den übrigen Quellen in keinem engeren Zusammenhang. Ihre Temperatur wurde in der Trinkhalle des Kurparkes, dem Anton- und Herzogbad und in den Bädern des Herzoghofes mit 33.3° gemessen.

B, die Marienquelle, die aus dem rechten Ufer der Schwechat emporquillt, ist mit 35.1° gemessen worden. Die Abnahme der Thermallösungen besorgte Herr Stadtrat BLECHINGER⁷. Die abgenommenen Probelösungen wurden sofort untersucht.

Analyse der Römer- oder Ursprungsquelle.

Obgleich nur eine Analyse alten Datums vorliegt, bestand nicht die Absicht, eine Gesamtanalyse auszuführen.

Nach Ankunft der Probelösungen in Wien hatte sich ein ganz schwaches Sediment abgesetzt, das einbezogen wurde.

⁷ 12. 1. 1941.

Bemerkungen zum Analysengang.

Es wurden 4202 cm³ Probelösung benutzt. Zur Beseitigung der Phosphationen wurde diesmal reinstes Elektrolytzinn verwendet. Die schwefelwasserstoff- und zinnfreie Lösung war einer dreimaligen Hydroxylaminchlorhydratfällung unterzogen worden. Das eisenfreie Filtrat wurde mit uranfreien Eisenchlorid versetzt, das Uran durch Mitreißen wiederholt ausgefällt und auf bekannte Art von den übrigen Metallen getrennt. Die Bestimmung der Uranmenge erfolgte wiederum durch die Fluoreszenzmethode. Das Gewicht, die Größe der Natriumfluoridgläser und die benutzte Natriumfluoridmenge war die gleiche, wie in den früheren Fällen. An der blauen Färbung der Natriumfluoridgläser wurde ein ungefährender Mangangehalt $25 \cdot 10^{-7}$ gMn erkannt, so daß die Quelle mehr als die durchgegangenen Mengen von 10^{-5} gMn enthält. Mangan⁸ ist ein bisher nicht aufgedeckter Bestandteil der Quelle. Die Lichtstärke der Probegläser schien näher dem Werte $5 \cdot 10^{-7}$ als $1 \cdot 10^{-7}$ zu liegen, so daß $3 \cdot 10^{-7}$ in Rechnung gesetzt wurde. Es enthält somit die Quelle $120 \cdot 10^{-7}$ gU/4'262 = $28 \cdot 10^{-6}$ gU/1 Liter Römerquelle. Als ein weiterer mit der vorliegenden Analyse nicht übereinstimmender Wert wurden 0'05373 gH₂SiO₃ gefunden.

Die Prüfung auf vorhandene Nitrit- und Nitrationen fiel negativ aus. 50 cm³ von 500 cm³ Thermallösung abdestilliert, ergaben mit 1 cm³ NESSLER Reagens braune Färbung. Ammoniumionen waren bisher in der Quelllösung unbekannt. Bezüglich des Stickstoffgehaltes liegt gegenüber der Schallerbacher Quelle der umgekehrte Fall vor. Da die zweifellos juvenilen Karlsbader Thermen Ammoniumspuren enthalten, ist damit zu rechnen, daß sie bei der Römerquelle, die vadose Zuflüsse vermutlich nicht ausschließt, restlos oder wenigstens zum Teil primär sind.

Die Marienquelle.

Die Untersuchung geschah in ähnlicher Weise wie bei der Römerquelle; zur Analyse wurde der Eindampfungsrückstand von 4250 cm³ benutzt. Trotz des Schüttelns während des Transportes der Quelle blieb die Quelllösung ebenso stark lichtbrechend wie nach der Abnahme von der Quelle, auch war keine Spur einer Sedimentbildung bemerkbar.

⁸ Wegen der katalytischen Wirkung sind die aufgedeckten Manganionen beachtenswert.

Die benützten Mengen waren, abgesehen von der Menge der Quelllösung, dieselben, wie vorher.

Die Uranbestimmung.

Die Lichtstärke der Probeperlen war eine Spur stärker als die der Römerquelle und erreichte nicht immer $5 \cdot 10^{-7}$, so daß sie $4 \cdot 10^{-7}$ gU gewertet wurde. Der Uranwert der Lösung entspricht daher $40 \cdot 4 \cdot 10^{-7} / 4250 = 3.76 \cdot 10^{-6}$ gU/liter *Marienquelle*.

Die NESSLERSche Reaktion in gleicher Weise, wie bei der Römerquelle ausgeführt, ergab annähernd dieselben Verhältnisse. Die Nitrit- und Nitratreaktion war wieder negativ.

Ähnlich wie es bei Karlsbader Thermen beobachtet werden konnte, daß die heißeste Therme, der Sprudel der Temperatur 70° , den höchsten Uranwert zu $1.2 \cdot 10^{-6}$ gU/liter hat, ist auch bei den Badener ganz anders zusammengesetzten Thermen entsprechend der abgestuften Temperatur ein noch merklicher Unterschied vorhanden: Römerquelle $33.3^\circ = 2.82 \cdot 10^{-6}$ gU/liter und Marienquelle $35.1^\circ = 3.76 \cdot 10^{-6}$ gU/liter. Bezüglich der absoluten Uranmenge gleichen sich die Badener Quellen der Franzensbader Kaiserquelle am nächsten an. Ist mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die aufgefundene Größenordnung 10^{-5} gU mit den Tiefenverhältnissen der Therme in Beziehung steht, so sprechen höhere Uranwerte kalter kohlensaurer eisenangereicherter Quellen dafür, daß auch zufällig auf den Quellwegen durchströmte Schichten entsprechender Urankonzentration den absoluten Uranwert erhöhen können, was unter anderem eintreten kann, wenn uranadsorbierende Quellockerschichten durchflossen werden.

Da auch in der Marienquelle Manganionen nachweisbar waren, sind in den untersuchten Badener Quellen bisher drei unbekannte Quellenbestandteile nachgewiesen worden: *Uran-, Mangan- und Ammoniumionen*.

2. Mineralquellen nördlich der Donau.

Die Quellen des Bades Pyrawarth.

Von den im Bade vorhandenen vier Quellen werden drei zu Kurzwecken benutzt, die vierte, die Parkquelle, ist seit Jahrzehnten außer Gebrauch gesetzt worden.

Von den drei, im Quellenpark befindlichen Kurquellen wurden am 6. März 1941 Proben abgenommen, die von der Kurverwaltung gekennzeichnet, verstöpselt und versiegelt worden

sind. Die als Quelle Nr. 1 bezeichnete Probe wurde im Maschinenhaus, Nr. 2 in der Sophienhalle und Nr. 3 im sogenannten Wirtschaftsraum entnommen.

Überprüfung der Quellen.

Um Anhaltspunkte zu erhalten, ob einheitlich zusammengesetzte oder verschiedene Quellproben vorliegen, wurden sie qualitativ und bezüglich der in Lösung befindlichen festen Stoffe, dem Kieselsäuregehalt und dem Sulfatgehalt nach geprüft. Die quantitativ bestimmten Werte wurden deshalb gewählt, weil sie während des eingeschlagenen Analysenweges ermittelt werden konnten.

Qualitative Reaktionen. Bei allen drei Quelllösungen waren die Reaktionen auf Nitrit- und Nitrationen negativ, die NESSELER-Reaktion stets positiv, und zwar besonders stark bei der Quelle Nr. 3. Quantitative Werte:

Quelle Nr. 1. *Trockenrückstand* bei 140° *Konstanzgewicht*: 1'4651, *Glühverlust*: 0'3198, *Metakieselsäure*: 0'0271, *Sulfationen*: 0'63825.

Quelle Nr. 2. *Trockenrückstand*, wie vorher: 1'1739, *Glühverlust*: 0'2544, *Metakieselsäure*: 0'0503, *Sulfationen*: 0'434303.

Quelle Nr. 3. *Trockenrückstand*, wie vorher: 0'5702, *Glühverlust*: 0'0676, *Metakieselsäure*: 0'00118, *Sulfationen* 0'11197.

Es liegen somit drei verschieden zusammengesetzte Quellen vor, von denen die Quelle Nr. 1 die größte, Nr. 3 die kleinste Menge fester Stoffe gelöst enthielt. Der Glühverlust, sowie die in den festen Bestandteilen enthaltenen Metakieselsäure- und Sulfationenmenge zeigt erhebliche Unterschiede.

Die Wasserstoffionenkonzentration, wie in den früheren Fällen festgestellt, ergab:

Quelle Nr. 1. Der Anfangswert $p_H=7$ veränderte in 8 Minuten gegen $p_H=7.5$, ergab nach 1 Stunde $p_H=8$, nach 2 Stunden 8.2, blieb bis nach Ablauf von 3 Stunden gleich, veränderte bei tagelangem Stehen weiterhin im alkalischen Gebiet. Es lag eine neutral reagierende Probelösung vor, die sich stufenweise alkalisch veränderte. Die p_H -Werte wurden bei Temperaturen zwischen 15 und 20° bestimmt.

Quelle Nr. 2. Der Anfangswert $p_H=6.8$ veränderte in wenigen Augenblicken zu $p_H=7$, in 10 Minuten zu 7.7, war in 2 Stunden $p_H=8$ und in 3 Stunden $p_H=8.5$. Die nahezu neutrale Probelösung veränderte wiederum stufenweise alkalisch.

Quelle Nr. 3. Der Anfangswert $p_H = 7.5$ veränderte in 1 Stunde zu $p_H = 8.5$, blieb während dem Ablauf zweier Stunden gleich und veränderte sich bei weiterem Stehen weiterhin im alkalischen Gebiet. Es lag somit gleich anfangs eine schwach alkalische Probelösung vor, die sich weiterhin veränderte.

Bemerkungen zu den voranstehenden Ergebnissen.

Sämtliche Probelösungen waren klar und geruchlos; die am Tage nach der Entnahme geprüften Proben perlteten nur bei der Probe 2 sichtlich; keine der Quellproben hatte ein Sediment abgesetzt. Der Abdampfungsrückstand der Probe 1 war reinweiß, der beiden anderen gelblich bis schwach bräunlich verfärbt. Beim Verglühen traten bei den Proben 2 und 3 dunkle, durch organische Substanzen verursachte Färbungen auf, die bei stärkerem Glühen verschwanden. Der Gehalt an organischer Substanz war bei der Probe 1 als ungleich geringer zu schließen. Es ist anzunehmen, daß es sich um Quellen mit verschiedenen großen vadosen Zuflüssen handelt, wofür auch die kolorimetrierten Werte mit dem NESSLERSchen Reagens sprechen.

Die Uranbestimmung.

Bei allen Proben wurde der aufgeschlossene und gelöste Rückstand der Kieselsäureabrauchung bei der Analyse einbezogen.

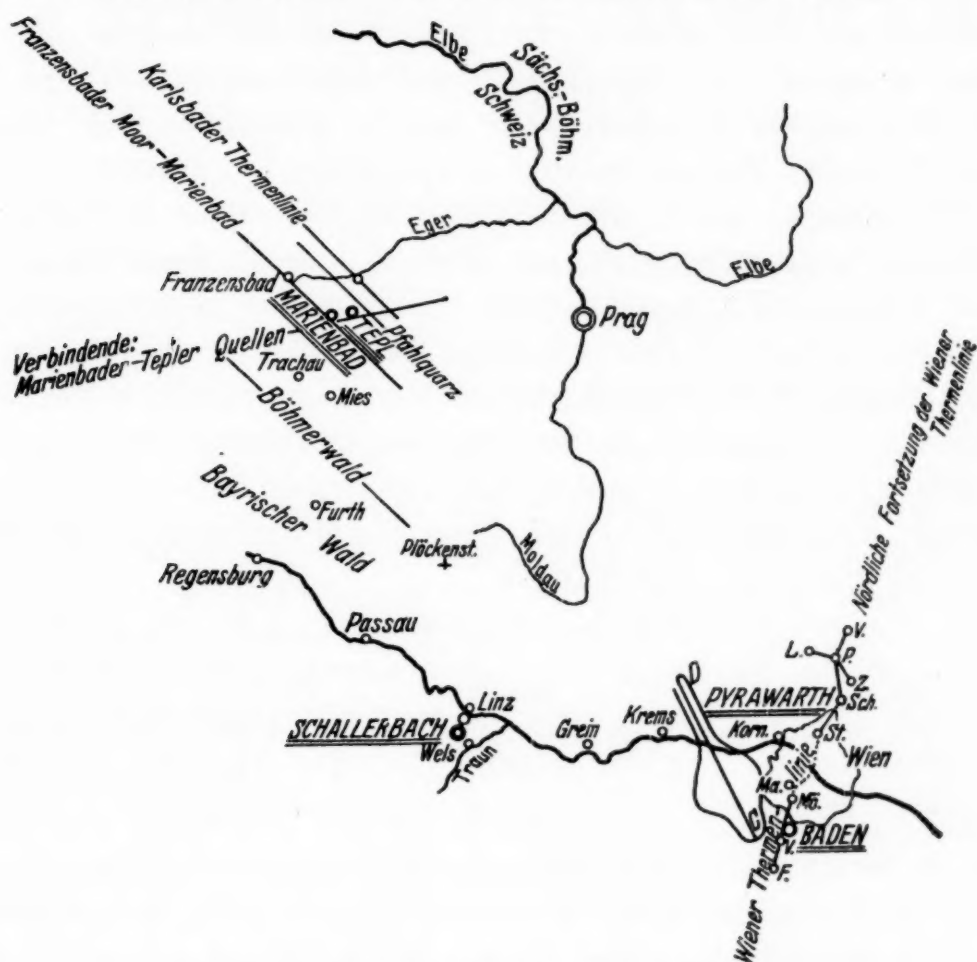
Quelle 1. Die Fluoreszenz, unter Benutzung der gleichen Gewichtsmengen, wie in den früheren Fällen bestimmt, ergab nach der Beseitigung der Manganionen die Lichtstärke zwischen 10^{-9} und $5 \cdot 10^{-9} \text{gU}$ gelegen, woraus sich die in der Quelle gelösten Menge ergibt: $40 \cdot 25 \cdot 10^{-9} / 1 = 1 \cdot 10^{-7} \text{gU} / 1 \text{ Liter Quelle 1}$.

Quelle 2. Die Fluoreszenz war zwischen $1 \cdot 10^{-8}$ und $5 \cdot 10^{-8} \text{gU}$ gelegen, wonach in der Quelle gelöst sind: $40 \cdot 25 \cdot 10^{-8} / 1 = 1 \cdot 10^{-6} \text{gU} / 1 \text{ Liter Quelle 2}$.

Quelle 3. Die Fluoreszenz entsprach genau 10^{-8}gU , weshalb die Quelle enthält: $4 \cdot 10^{-7} \text{gU} / 1 \text{ Liter Quelle 3}$.

Die ungleich zusammengesetzten Pyrawarther Quellen haben daher auch ungleiche Uranmengen gelöst, die sich bei der Quelle 2 an die Franzensbader Kaiserquelle und den Marienbader Kreuzbrunnen anschließen, bei der Quelle 3 dieselbe ist, die die Teplitzer Uranquelle gelöst enthält, während sich die Quelle 1 zwischen die Pyrawarther Quelle 3 und die Franzensbader Stahlquelle einreicht.

**Geologische Skizze:
U südlich vom Erzgebirge und im Wiener Thermalgebiet**



Die Urankonzentration der untersuchten Quellen.

Baden: $2.8 \cdot 10^{-6}$ gU bzw. $3.8 \cdot 10^{-6}$ gU — Marienbad: $2 \cdot 10^{-6}$ gU — Pyrawarth: $1 \cdot 10^{-6}$ gU, bzw. $4 \cdot 10^{-7}$ gU und $1 \cdot 10^{-6}$ gU — Schallerbach: $9.3 \cdot 10^{-5}$ gU — Tepl: $1.6 \cdot 10^{-5}$ gU.

Das Streichen der Karlsbader Thermallinie, der Pfahlquarzgänge des westlichen Sudetengauges, der Verbindenden des Franzensbader Moores mit den Königswarter-Marienbader Quellen, sowie des etwa 150 km langen Bayrischen Pfahles ist nahezu gleich. Der Furth-Tachauer, etwa 60 km lange Pfahl ist dagegen sanft geschwungen gegen Norden abgelenkt. Die Wiener Thermallinie südlich der Donau, die auch nördlich der Donau, als nördliche Thermallinie ihre Fortsetzung erkennen läßt, schließt mit der Karlsbader Thermallinie einen Winkel ein: C D gibt den Verlauf der Kamplinie wieder.

Orte der südlichen Thermallinie:

Ma = Mauer — Mö = Mödling — V = Vöslau — F = Fischau.

Orte der nördlichen Thermallinie:

V = Voitelbrunn, Schwefelquellen — L = Laa/Th., kalte Sulfatquelle — P = Poysdorf, Schwefelquellen — Z = Zistersdorf, Erdöl — Sch = Schleimbach, Bebenpunkt — St = Strebersdorf und Stammersdorf

Zusammenfassung.

Es sind, mit einer Skizze belegt, die geologischen Verhältnisse der Quellengebiete von Marienbad, des Tepler Hochlandes, von Schallerbach und Wien umrissen worden, wobei auf die Verwandtschaft des Marienbader Kreuzbrunn mit den Franzens-

bader Glauberquellen hingewiesen wurde. Die Quellen des Tepler Hochlandes zeigen Ähnlichkeit mit einzelnen kohlensauren Quellen von Franzensbad. In Tepler Minerallösungen fiel der hohe Mangan- und Urangehalt auf. Es wurde auf die Verschiedenheit der Schallerbacher Quelle gegenüber den Quellen der Wiener Thermalspalte hingewiesen; während in der Schallerbacher Quelle der Stickstoff ausschließlich in Verbindungen des Sauerstoffes gelöst ist, liegt er in der Badener Ursprungs- und Marienquelle ausschließlich in Form von Ammoniumspuren vor. Die gleiche Eigentümlichkeit wurde auch im nördlichen Teil der Wiener Thermenlinie bei drei untersuchten Pyrawarther Quellen vorgefunden. In den Badener Quellen waren außer den bisher unbekannten Ammoniumspuren noch zwei bisher nicht erfaßte Elemente aufdeckbar: Uran, als Muttersubstanz der radioaktiven Elemente und Mangan.

Die anschließende Zusammenstellung, in der die untersuchten Thermen und Mineralquellen nach gradweise vermindernenden Uranmengen derart geordnet sind, daß die bisher angetroffene geringste Uranmenge der Größenordnung 10^{-8} gU und die größte der Größenordnung 10^{-5} gU/Liter entspricht, ergibt:

1. Schwefelquelle, Schallerbach, 36.6° , $9.3 \cdot 10^{-5}$ gU/Liter
2. Dr. Cartellierquelle, Franzensbad, 11.4° , $4.8 \cdot 10^{-5}$ gU/Liter
3. Prosauer Sauerbrunn, Tepler Hochland, $1.6 \cdot 10^{-5}$ gU/Liter
4. Sprudeltherme Karlsbad, 70° , $1.2 \cdot 10^{-5}$ gU/Liter
5. Mühlbrunntherme, Karlsbad, 52.1° , $1.0 \cdot 10^{-5}$ gU/Liter
6. Marientherme Baden-Wien, 35.1° , $3.76 \cdot 10^{-6}$ gU/Liter
7. Römer-(Ursprungs-)Quelle, Baden-Wien 33.3° , $2.8 \cdot 10^{-6}$ gU/Liter
8. Kaiserbadquelle, Franzensbad, 14.4° , $2.0 \cdot 10^{-6}$ gU/Liter
9. Kreuzbrunn, Marienbad, 9.6° , $2.0 \cdot 10^{-6}$ gU/Liter
10. Sophienquelle, Pyrawarth, N. D., $1 \cdot 10^{-6}$ gU/Liter
11. Quelle des Wirtschaftsraumes, Pyrawarth, N. D., $4.0 \cdot 10^{-7}$ gU/Liter
12. Urquelltherme, Teplitz-Schönau, 45° , $4.0 \cdot 10^{-7}$ gU/Liter
13. Maschinenhausquelle, Pyrawarth, $1.0 \cdot 10^{-7}$ gU/Liter
14. Stahlquelle, Franzensbad, 10.4° , $1.8 \cdot 10^{-8}$ gU/Liter.

Anmerkung: Da die an einer Nebenlinie gelegene, noch ungefaßte Bitterquelle von Laa/Thaya infolge der Witterungsverhältnisse nicht vor der Einreichung der bisherigen Ergebnisse an die Akademie der Wissenschaften freigelegt werden konnte, folgt anschließend noch ein Nachtrag.

Zur chromatographischen Trennung von Sterinderivaten

Von

H. BRETSCHNEIDER

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma CHINOIN, Ujpest (Ungarn)

(Eingegangen am 20. 6. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 11. 1941)

A. Zur Isolierung von Androstendion und Progesteron aus Sterinoxidationsprodukten.

Vor mehreren Jahren gelang es bekanntlich RUZICKA¹, den oxydativen Abbau von geeigneten Sterinen so zu leiten, daß aus den neutralen Oxydationsprodukten vom Androstan (bzw. Isomeren desselben) sich ableitende Ketone gewonnen werden können. Dieser für die Entwicklung der Hormonchemie fundamentalen Entdeckung folgte in einiger Zeit der von demselben Forscher und anderen² gemachte Befund, daß sich auch vom Pregnantyp ableitende Ketone, meist jedoch in noch geringerer Menge als die niedrigeren Homologen unter den Oxydationsprodukten auffinden lassen. Dieser zunächst beim Abbau des Cholesterinacetat-dibromides gemachte Befund (Abbau zu Dehydroandrosteron und Pregnenolon) wurde auch bei der Oxydation von Cholesterin-dibromid³ und Cholestenon⁴ gemacht, wobei Androstendion und Progesteron gebildet werden. Obgleich nun die chromatographische Analyse in den letzten Jahren vielfach in der Sterinchemie angewendet wurde⁵, scheinen Erfahrungen mit ihr bei der Aufarbeitung von Konzentraten von Androstan und Pregnanderivaten noch nicht gemacht worden und daher mitteilenswert zu sein.

Die nach der geeigneten Oxydation von Cholesterindibromid³ bzw. Cholestenon⁴ notwendige Anreicherung der im ersten Fall vorher entbromten neutralen Anteile kann nach verschiedenen

¹ RUZICKA, *Helv.* **17** (1934) 1389, 1395.

² RUZICKA u. Mitarb., *Helv.* **20** (1937) 1293; FUJII u. MATSUKAWA, *J. Pharmac. Soc. Japan* **56** (1936) 93. *Chem. Zbl.* II (1936) 1354.

³ SPIELMANN, *Am. Soc.* **61** (1936) 893.

⁴ DIRSCHERL u. HANUSCH, *Z. physiol. Ch.* **49** (1938) 252.

⁵ Vgl. besonders BROCKMANN, Provitamin D₃, Isolierung z. B. *Z. physiol. Ch.*, **244**, 218; **254**, 168, ferner REICHSTEIN z. B., *Helv.* **22** (1939) 1220.

Methoden erfolgen, bei welchen die beiden hormonalen Wirkstoffe infolge ihrer Ähnlichkeit denselben Weg nehmen. Am raschesten führt nach der Abtrennung des immer vorhandenen Cholestenons wohl die Methode von DIRSCHERL⁴ weiter, welche die beiden Ketone auf Grund ihrer Löslichkeit in Salzsäure von ähnlichen Verbindungen trennt und anreichert. Zu dem nachstehend beschriebenen Versuch kam jedoch ein aus Cholesterindibromid stammendes Oxydationsprodukt zur Verwendung, welches durch 2 Chromatogramme der Methanol-leichtlöslichen Anteile und ein Verteilungsverfahren angereichert war:

3390 mg Harz wurden in 10 cm³ Benzol und 30 cm³ Petroläther Sdp. 50—60°, beide über Na getrocknet gelöst. Das mit einem Hahn versehene Chromatogrammrohr, 28 × 310 mm wurde wie folgt trocken gefüllt: 10 mm hoher Wattepfropf, 20 mm geglähter Sand, 110 mm Aluminiumoxyd (BROCKMANN) = 60 g und neuerlich 25 mm hoch Sand, darauf zwei Filterscheiben. Die Rohrfüllung wurde mit einer Mischung von Benzol-Petroläther 1:3 benetzt und nach dem Einsickern derselben die Lösung der Substanz eingetragen. Sobald eine Schlierung im Filtrat den Übertritt der Substanz in dieses anzeigt, werden jeweils 15 cm³ Filtrat aufgefangen, getrennt die Trockenrückstände hergestellt und so 9 Fraktionen erhalten. Nun werden durch das Rohr 2 × 200 cm³ Äther durchgeschickt (Filtrat 10 und 11), wodurch der Ansatz bis auf 10% in das Filtrat gebracht wurde.

Fraktion 1 (384 mg) enthielt einen gelben Farbstoff und zeigte geringe Kristallisationstendenz.

Fraktion 2 (467 mg) und *Fraktion 3* (229 mg) wurden vereinigt und aus Äther-Petroläther umgelöst. Die durch Animpfen mit Progesteron erhaltene Kristallisation wurde über Nacht in den Eisschrank gestellt, darauf das Lösungsmittel abdekantiert und das Kristallisat mit sehr stark gekühltem Äther rasch abgewaschen. Es wurden so 145 mg roh-Progesteron vom Schmp. 115—120° erhalten. Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen erhöhte sich die Menge auf 190 mg, welche aus Äther kristallisiert 130 mg reines Progesteron vom Schmp. 126—127° (und gleich liegender Mischprobe mit einem Präparat anderer Herkunft) und einer Drehung von $[\alpha]_D^{20} = +195^\circ$ (Chloroform) ergaben.

Fraktion 4 (131 mg) stellte eine schwer zu reinigende Zwischenfraktion vor.

Die *Fraktionen 5—11* (insgesamt 1754 mg) wurden auf Grund der Kristallisationsproben vereinigt. Nach zweimaliger Kristalli-

sation aus Äther wurden 405 mg Androstendion 3,17 vom Schmp. 168—169° (Mischprobe) und der Drehung $[\alpha]_D^{20} = +191^\circ$ in Chloroform erhalten.

Auch bei anderer Durchführung der Anreicherung, z. B. nach DIRSCHERL, gelingt es, die beiden Wirkstoffe, trotzdem andere Nebenprodukte ihnen beigemischt sind, in ähnlicher Weise chromatographisch zu trennen.

B. Die Trennung von Cholestanon und Cholestenon durch Chromatographie an Silikagel.

Die Trennung dieser beiden nahe verwandten Ketone, in welche das Cholestenon-pinakon bei seiner thermischen Zersetzung zerfällt, wurde gelegentlich der Bearbeitung dieser Reaktion⁶ auf zwei Wegen erreicht: durch wiederholtes Umlösen der schwerer-löslichen Anteile aus Alkohol-Wasser wurde Cholestanon und durch fraktionierte Kristallisation der Mutterlaugen aus Aceton-Wasser schließlich Cholestenon rein erhalten. Die Ausbeuten an reiner Spitzenfraktion waren aber hier ebenso wenig gut wie bei der durch allmählich stärkeres Ansäuern bewirkten fraktionierten Zerlegung der *P*-Reagensverbindung (nach GIRARD⁷) der beiden Ketone. Eine sehr gute Trennung der beiden Verbindungen ist hingegen an Silikagel möglich:

Aus 10 g Silikagel (Pulversorte B, I. G. Farbenindustrie) wurden in einem Hahn-Chromatogrammrohr (Durchmesser 28 mm) mit Hilfe von gut getrocknetem Petroläther eine feuchte Säule bereitet und auf diese die Lösung eines Gemisches von je 400 mg Cholestenon-Cholestanon in 10 cm³ des gleichen Lösungsmittels eingetragen. Zur rascheren Entwicklung des Chromatogramms wurde bald ein Petroläther-Benzol, Gemisch 1:1, aufgegossen. 4 fraktionierte aufgefangene Filtrate à 10 cm³ hinterließen kristalline Trockenrückstände die bei Wasserbadtemp. nicht schmolzen. Sie wurden vereinigt (400 mg) und aus Alkohol-Methanol umgelöst: 320 mg. Nach Schmp. (127—128°) und Drehung liegt reines Cholestanon vor.

308,4 mg Subst., 10 cm³ Chloroform, 1 dm Rohr, $\alpha_D = +1,36^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +44,1^\circ$.

Während der Trockenrückstand (80 mg) einer weiteren 5. Fraktion von 10 cm³ seinem Schmp. nach ein Gemisch war

⁶ GALINOVSKY-BRETSCHNEIDER, S.-B. Akad. Wiss. Wien (IIb), 147 (1938) 266, bzw. Mh. Ch. 72 (1938) 190. Vgl. auch KREKELER Dissertation, Göttingen 1937.

⁷ GIRARD, Helv. 19 (1936) 1095.

(Kristallisationsprobe aus Methanol Schmp. 102—109°), folgte nunmehr reines Cholestenon. Man eluierte mit Äther und löste den Trockenrückstand (350 mg) aus Methanol um: 210 mg. Nach Schmp. (78—80°) und Drehung reines Cholestenon.

189.5 mg Subst. 10 cm³ Chloroform, 1 dm Rohr, $\alpha = +1.62^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +85.6^\circ$.

Auch an Aluminiumoxyd (BROCKMANN) zeigen die beiden Ketone das gleiche Adsorptionsverhalten.

Der Direktion der Firma CHINOIN sei auch an dieser Stelle für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit gedankt.

Über die Umwandlung von Sterindibromiden in Sterine mit Ferrochlorid

Von

H. BRETSCHNEIDER und M. AJTAI

Aus dem Forschungslaboratorium der Firma CHINOIN, Ujpest (Ungarn)

(Eingegangen am 20. 6. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 11. 1941)

Der vorübergehende Schutz der 5, 6 ständigen Doppelbindung in Sterinen ist eine oft durchgeführte Maßnahme, besonders vor der Einwirkung von Oxydationsmitteln. Für die nachfolgende Wiederherstellung der Doppelbindung, die dabei eine Verlagerung nach Stellung 4, 5 erfährt, wurden Zinkstaub in Eisessig¹, oder Natriumjodid in Alkohol², unter Vermeidung der Verlagerung Zinkstaub in Methanol³ verwendet. Wir halten nachstehend beschriebenes Verfahren, bei welchem Ferrochlorid als Reduktionsmittel dient, den beiden eben erwähnten mindestens gleichwertig, in mancher Hinsicht sogar überlegen; so hat es vor der Natriumjodid-Alkohol-Methode den Vorzug der Billigkeit und vor der Anwendung von Zinkstaub den Vorteil, daß eine Reduktionswirkung auf eventuell vorhandene Oxo-Gruppen ausgeschlossen ist. (Vgl. Entbromung des 5, 6-Dibrompregnandions, BUTENANDT⁴ mit Zinkstaub, welche unter energischeren Bedingungen auch eine Oxogruppe erfaßt.)

Wird Dibrom-cholesterin in alkoholischer Lösung oder in Eisessig mit Ferrochlorid (Darstellung nach VANINO) behandelt, so ist aus dem Reaktionsprodukt Cholesterin isolierbar, doch sind die Ausbeuten keine guten (Verharzung). Da wir den Grund hiefür in den gebildeten Ferri-ionen vermuteten, beseitigten wir diese durch Komplexbildung. Zu diesem Zweck erwies sich Essigsäure in Gegenwart von Kaliumacetat in alkoholischer Lösung brauchbar.

Nachdem am Dibromcholesterin günstige Versuchsbedingungen zur Entbromung ermittelt worden waren, wurden diese Erfahrungen auf die Entbromung des aus Dibromcholesterin durch

¹ WINDAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 518. — RUZICKA, Helv. chim. Acta **17** (1934) 1412.

² SCHÖNHEIMER, J. biol. Chem. **110** (1935) 461, Chem. Zbl. II (1935) 2932.

³ BUTENANDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 882.

⁴ BUTENANDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934) 2087.

Chromsäure-Oxydation¹ erhaltenen (nicht isolierten) 5, 6-Dibromcholestenons übertragen. Wir erhielten so glatt in 67 % Ausbeute nach Schmp. und Drehung sehr reines Δ^4 -Cholestenon.

Experimenteller Teil.

1. *Überführung von Dibromcholesterin in Cholesterin.* 2 g Dibromcholesterin und 2 g gepulvertes Kaliumacetat werden in einem 100 cm³ Rundkolben der mit einem Steigrohr und einem Gaseinleitrohr versehen ist, in 20 cm³ 96 % Alkohol suspendiert und mit 3 cm³ Eisessig versetzt. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Kohlensäure zum Sieden erhitzt. Jetzt gibt man 2.5 g gepulvertes Ferrochlorid rasch zu und setzt das Einleiten der Kohlensäure ständig fort. Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen unter ständigem Umrühren gießt man das Gemisch in zirka 150 cm³ Wasser ein, kühlt mit Eis und filtriert. Nach dem Trocknen in Schwefelsäure-Exsiccator erhält man 1.35 g weiße Kristalle, die aus Alkohol-Wasser umgelöst 1.02 g Cholesterin liefern, Schmp. 146—148°. Mischschmelzpunkt mit Cholesterin 148—149°.

2. *Darstellung von Cholestenon aus Cholesterindibromid:* In einem 500 cm³ fassenden Kolben, welcher mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und mit einem Tropftrichter versehen ist, werden 5.46 g ($\frac{1}{100}$ Mol) Cholesterindibromid als feines Pulver in 80 cm³ Eisessig suspendiert. Die Suspension wird nun auf 45° Innentemperatur erwärmt. Inzwischen löst man 2 g Chromsäure ($\frac{3}{100}$ Mol = 3 Sauerstoffatome) in 2 cm³ Wasser auf, gibt noch 10 cm³ Eisessig zu, und gießt die homogene Lösung in den Tropftrichter ein. Der Rührer wird in Gang gesetzt und die Chromsäurelösung wird binnen 10 Min. hinzuge tropft. Die Temperatur darf 50° nicht übersteigen. Man spült die Reste der Chromsäure mit 10 cm³ Eisessig nach und hält die Mischung 5 Stunden lang bei 50°, wobei die Rührung ständig fortgesetzt wird. Inzwischen nimmt die Flüssigkeit eine grünliche Farbe an, ohne daß völlige Lösung eintritt. Nach 5 Stunden werden 2.5 g feingepulvertes Natriumsulfit zur Zerstörung von noch vorhandener Chromsäure zugesetzt und 5 Minuten lang bei Zimmertemp. weitergerührt. Das Gemisch wird jetzt im Vakuum eingeengt, bis die Menge der Flüssigkeit nur etwa 10—20 cm³ beträgt.

Der entstandene Kristallbrei wird nun mit 30 cm³ 96 % Alkohol verdünnt und die Luft mit Hilfe von Kohlensäure ver-

drängt. Man gibt jetzt 4 g feingepulvertes Kaliumacetat und 5 g feingepulvertes Ferrochlorid ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) zu, setzt das Kohlen-säuredurchblasen ständig fort, und kocht die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Rückfluß. Die kochende Mischung wird öfters umgerührt. Nach einer Stunde wird unterbrochen und die Mischung in zirka 300 cm^3 Wasser gegossen. Das ölig ausfallende Cholestenon wird zweimal ausgeäthert; die vereinigten Äther-lösungen werden zweimal mit Wasser gewaschen, darauf der Reihe nach mit 5%iger Kalilauge, Wasser, verdünnter Schwefel-säure und endlich mit Wasser neutral gewaschen. Die Äther-lösung wird nun über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. 3.26 g Harz.

Das Rohprodukt (3.26 g) wird mit wenig 96% Alkohol in der Wärme gelöst, mit der zirka dreifachen Menge Methanol versetzt und zur Kristallisation in Eis gestellt. Zum Nach-waschen der abgesogenen Kristalle wird ein Gemisch von Alkohol und Methanol 1:2 verwendet und so nach Trocknen 2.55 g Cho-lestenon erhalten (66.5% der Theorie). Halogenprobe nach BEIL-STEIN: negativ. Schmp.: Sintern 78°, schmilzt 79–80°. Optische Drehung: $[\alpha]_D = +88.0^\circ$ in Chloroform (232.1 mg, in 10 cm^3 Chloroform $\alpha = +2.04^\circ$).

Über ein neues Oxydationsprodukt des Betulins

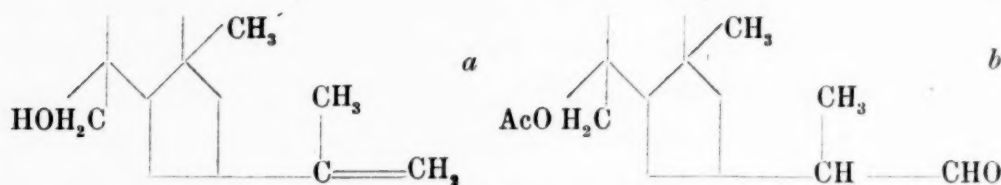
Von

K. BALENOVIĆ, A. SOLTER und R. MUNK

Aus dem Chemischen Institut der Philosophischen Fakultät an der Universität Zagreb, Kroatien; Vorstand: Prof. Dr. G. FLUMIANI

(Eingegangen am 29. 8. 1941. Vorgelegt in der Sitzung am 6. 11. 1941)

Der oxydative Abbau des Betulins wurde meistens in der Allo-betulin- und Dihydro-betulinreihe studiert. Erst in letzter Zeit wurde von RUZICKA und BRENNER¹ eine Oxydation des Betulins mit $\text{OsO}_4\text{-HJO}_4$ durchgeführt und dabei ein Dioxyketon der Zusammensetzung $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_3$ — Dioxy-nor-lupanon — und Formaldehyd erhalten. Im Zusammenhang mit anderen von RUZICKA und Mitarbeiter durchgeführten Oxydationsstudien an Betulin sowie an Lupeol², wurde von RUZICKA die Teilformel *a* für Betulin wahrscheinlich gemacht.



Wir beabsichtigten das Diacetoxy-nor-lupanon durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder durch Ozonisation zu erhalten. Tatsächlich konnten wir bei der Spaltung des Betulindiacetat-ozonides 30 % Formaldehyd bekommen, die andere Komponente aber, welche Diacetoxy-nor-lupanon von Schmp. 190° sein sollte, konnten wir nur in kleiner Menge erhalten. An deren Stelle konnte ziemlich leicht eine Verbindung, die rein 60° höher schmilzt, isoliert werden. Dieselbe Substanz wurde dann noch leichter und in besserer Ausbeute bei der milden Oxydation des Betulindiacetates mit Kaliumpermanganat in Eisessig erhalten. Sie kristallisierte in Blättchen und schmolz ganz rein bei 247° . Die Analyse stimmte bestens auf die Formel $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{O}_5$.

¹ Helv. chim. Acta **23** (1940) 1325.

² L. RUZICKA u. G. ROSENKRANZ, Helv. chim. Acta **23** (1940) 1311.

Das neue Oxydationsprodukt I gab eine positive Reaktion auf Aldehyde nach ANGELI-RIMINI. Mit Tetranitromethan gab es keine Gelbfärbung. Sein schön kristallisiertes Semicarbazon schmolz bei 219—221°. Aus dem Semicarbazon konnte die Substanz mit unveränderten Eigenschaften regeneriert werden. Nach der Analyse des Oxydationsproduktes selbst sowie seiner Derivate, als auch nach seinen Eigenschaften, könnte es sich um einen Diacetoxy-aldehyd mit 30 C-Atomen handeln³. Tatsächlich ist uns gelungen, bei der Reduktion des Oxydationsproduktes nach der Methode von WOLFF-KISHNER Dihydrobetulin in guter Ausbeute zu erhalten, wonach das neue Produkt ein Diacetoxy-lupanal der Teilformel *b* sein sollte.

Betulin und Betulindiacetat wurden schon früher wiederholt unter etwas energischeren Bedingungen mit Kaliumpermanganat oxydiert. So wurde von TRAUBENBERG⁴ bei der Oxydation des Betulins ein Oxybetulin mit Schmp. 205° und Bruttoformel $C_{24}H_{40}O_3$ erhalten. Später wurde die Vorschrift für TRAUBENBERGS Oxybetulin von POSTOWSKI⁵ verbessert, für das er die Formel $C_{27}H_{46}O_2$ ermittelte. Das Diacetat dieses Oxybetulins schmilzt bei 210°.

Es wurde von uns die Oxydation des Betulins nach POSTOWSKI wiederholt und aus dem acetylierten Oxydationsgemisch unser Diacetoxy-aldehyd isoliert.

Aus dem neuen Oxydationsprodukt wurde über das Oxim ein schön kristallisiertes Nitril bereitet. Bei der alkalischen Verseifung des Nitrils wurde in schlechter Ausbeute eine kleine Menge einer Säure erhalten, die in Form ihres Diacetoxy-methylesters anscheinend noch nicht ganz konstant bei 228—230° schmolz. Nach dem Mischschmelzpunkt (233°), Löslichkeit und Kristallform schien sie aber doch mit RUZICKAS Diacetoxy-/+/-lupansäure-methylester vom Schmp. 234—235°¹ identisch zu sein. Dieselbe Säure wurde bei der Oxydation des Aldehyds mit Ag_2O im Alkohol erhalten.

Es sei erwähnt, daß sich aus den Mutterlaugen von I noch eine andere Verbindung von Schmp. 200—220°, welche auch die Reaktion auf Aldehyde nach ANGELI-RIMINI zeigte, isolieren ließ.

³ Über den entsprechenden Aldehyd des Lupeols siehe L. RUZICKA u. G. ROSENKRANZ, *Helv. chim. Acta* **22** (1939) 780.

⁴ *Chem. Zbl.* **1923**, III, 677.

⁵ *Chem. Zbl.* **1930**, II, 2531.

Experimenteller Teil.

Oxydation des Betulindiacetates mit Kaliumpermanganat.

8 g Betulindiacetat wurden in 200 cm³ Eisessig gelöst und bei Zimmertemperatur im Laufe von 10 Minuten unter Rühren eine Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 10 cm³ Wasser und 50 cm³ Eisessig zugesetzt. Nach 5 Minuten Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Gemisch in die zweifache Menge Wassers eingegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Sodalösung und n-Natronlauge von sauren Bestandteilen befreit. Hierbei wurden auch wasserunlösliche Natriumsalze von Säuren erhalten, die bei der Oxydation des Betulindiacetates entstanden waren. Die nach Entfernung der sauren Bestandteile mit Wasser ausgeschüttelte Ätherlösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Nach mehrmaligem Umlösen der neutralen Anteile (7–7.2 g) aus Eisessig wurden Blättchen von rhombischem oder sechseckigem Umriß erhalten, die ganz rein bei 247° schmolzen (Sintern bei 229°, trübe Schmelze mit Bläschen bei 235°). In zugeschmolzener Kapillare wurde der Schmp. bei 255° (Sintern bei 245°) beobachtet. Die Ausbeute an reinem Diacetoxy-lupanal I betrug 10–15 % des angewandten Betulindiacetates.

Zur Analyse wurde I fein gepulvert und 5 Stunden bei 150° im Stickstoffstrom getrocknet. Der Schmp. der so getrockneten Substanz war unverändert.

2.725 mg Subst.: 7.52 mg CO₂, 2.46 mg H₂O.

4.180 " " : 11.51 " " 3.80 " "

C₃₄H₅₄O₅ (542.4). Ber. C 75.22, H 10.03.

Gef. " 75.26, 75.10, " 10.10, 10.17.

Das Oxydationsprodukt gab eine positive Reaktion auf Aldehyde nach ANGELI-RIMINI. In Chloroform gelöst gab es keine Gelbfärbung mit Tetranitromethan. Aus den Mutterlaugen von I konnte auch eine andere Verbindung isoliert werden, die ebenfalls die Reaktion auf Aldehyde gab.

In einem Versuch wurden höher siedende Lösungsmittel bei der Kristallisation von I vermieden, um eventuelle Umlagerung des primären Oxydationsproduktes, welches vielleicht ein Glykol oder Oxyd sein könnte, in Aldehyd auszuschließen. Deshalb wurde das rohe Oxydationsgemisch nur aus Äther mehrmals umgelöst, wobei aber auch I in unveränderter Ausbeute gewonnen wurde.

Einwirkung von Ozon auf Betulindiacetat.

In eine Suspension von 5 g fein zerriebenen Betulindiacetat in 30 cm³ reinsten, über CrO₃ destillierten Eisessig, wurde bis zur vollständigen Lösung 6—7 Stunden 0·2—0·3 % iges Ozon eingeleitet. Das Reaktionsprodukt wurde dann mit 250 cm³ Wasser versetzt und aus dem Gemisch über eine Kolonne im Laufe von 2 Stunden 80 cm³ des Destillates in eine 5 % ige alkoholische Dimedonlösung abdestilliert. Der entstandene Niederschlag wurde nach 24-stündigem Stehenlassen abfiltriert und bei 110° getrocknet. Es wurde 0·84 g Kristalle (30 % d. Theor.) von Schmp. 189—190° erhalten, die nach dem Mischschmelzpunkt mit dem Methyldimedon identisch waren. Nicht flüchtige Anteile wurden in Äther aufgenommen und weiter wie oben bearbeitet. Nach mehrmaligem Umlösen der neutralen Anteile aus Essigsäureanhydrid und Eisessig wurden Kristalle von Schmp. 247° erhalten, die sich nach dem Mischschmelzpunkt als mit I identisch erwiesen.

Oxydation des Betulins nach POSTOWSKI.

Es wurden 2 g Betulin in 65 cm³ Eisessig gelöst und mit 0·7 g Kaliumpermanganat in 25 cm³ 60 % igen Eisessig 10 Minuten bei Zimmertemperatur, zum Schluß 5 Minuten bei 60° oxydiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das neutrale Oxydationsgemisch 1/2 Stunde mit Essigsäureanhydrid auf 120° erhitzt und dann nach mehrmaligem Umkristallisieren I erhalten.

Diacetoxy-lupanal-Semicarbazon.

2 g fein gepulverten I wurden mit einer aus 3 g Semicarbazid-chlorhydrat und 4 g Natriumacetat bereiteten und von Natriumchlorid abfiltrierten methyllalkoholischer Lösung (40 cm³) unter Rückfluß gekocht, wobei nach kurzer Zeit klare Lösung eintrat. Nach halbstündigem Kochen wurde mit Wasser versetzt und der Niederschlag filtriert. Der trockene Niederschlag konnte durch Anreiben mit kaltem Alkohol zur Kristallisation gebracht werden. Die Substanz wurde aus Alkohol wiederholt umkristallisiert, wobei man feine bei 219—221° unter Zersetzung konstant schmelzende Nadelchen erhielt. (Die Kapillare wurde in ein auf 200° vorgewärmtes Schwefelsäurebad gebracht).

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

4.792 mg Sbst.: 0.293 cm³ N₂ (740 mm, 15.5°).

C₃₅H₅₇O₅N₃ (599.4). Ber. N 7.01.

Gef. „ 6.90.

100 mg des reinsten Semicarbazons wurden in 3 cm³ Eisessig gelöst, mit 1.5 cm³ konz. Salzsäure versetzt und alles 15 Minuten im Wasserbad erwärmt. Es wurde dann mit Wasser verdünnt, in Äther aufgenommen und nach Aufarbeitung reines I mit unveränderten Eigenschaften erhalten.

Reduktion des Diacetoxy-lupanals nach WOLFF-KISHNER.

0.5 g reiner Aldehyd wurde mit 5 cm³ Amylalkohol und 2.5 cm³ Hydrazinhydrat 3 Stunden lang bei 120° erhitzt und nachher im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit 0.5 cm³ Hydrazinhydrat und einer Lösung von Natriumäthylat, die aus 0.5 g Natrium und 5 cm³ absolutem Alkohol bereitet wurde, im Bombenrohr 24 Stunden auf 180° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Wasser versetzt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und verdampft. Der erhaltene Rückstand (0.42 g) wurde 1/2 Stunde mit Essigsäureanhydrid auf 120° erhitzt. Die nach dem Verdampfen des Essigsäureanhydrides verbliebenen Blättchen von Schmp. 240—247° wurden in 20 cm³ Benzol gelöst, und durch eine Säule von 10 g Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN) chromatographiert. Die ersten Fraktionen des mit 40 cm³ Benzol erhaltenen Eluates lieferten nach dem Verdampfen 0.33 g Kristalle, die aus Aceton umkristallisiert bei 247—251° schmolzen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Aceton wurden Blättchen von Schmp. 253° erhalten. Schmp. der Mischprobe mit Dihydro-betulin-diacetat vom Schmp. 254° lag bei 254°.

Zur Analyse wurde 5 Stunden im Vakuum bei 150° getrocknet.

2.178 mg Sbst.: 6.14 mg CO₂, 2.12 mg H₂O.

C₃₄H₅₆O₄ (528.4). Ber. C 77.22, H 10.68.

Gef. „ 76.89, „ 10.89.

80 mg des Diacetates wurden mit 3 cm³ 5% amyalkoholischer Kalilauge 4 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung und dem Umkristallisieren aus Amyl-

alkohol wurden Blättchen von Schmp. 272—273° erhalten. Eine Mischprobe dieser Kristalle mit Dihydrobetulin von Schmp. 274° gab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes (274°).

Zur Analyse wurde 6 Stunden im Vakuum bei 150° getrocknet.

2'525 mg Subst.: 7'49 mg CO₂, 2'66 mg H₂O.
 C₃₀H₅₂O₂ (444'4). Ber. C 81'01, H 11'79.
 Gef. „ 80'90, „ 11'79.

Diacetoxy-lupansäure-nitril.

2 g fein zerriebenen I wurden in 50 cm³ Methanol mit einer aus 2 g Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriumacetat bereiteten methanolischer Lösung von Hydroxylamin-acetat 1/2 Stunde gekocht. Das nach dem Füllen mit Wasser erhaltene Produkt wurde gut getrocknet und mit 20 cm³ Essigsäureanhydrid 8 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich 1'35 g Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umlösen aus Aceton oder Essigsäureanhydrid konstant bei 279—280° schmolzen.

Für die Analyse wurde die Substanz 1 Stunde im Vakuum bei 100° getrocknet.

2'125 mg Subst.: 5'89 CO₂, 1'89 mg H₂O.
 3'635 „ „ 0'084 cm³ N₂ (745 mm, 13°).
 C₃₄H₅₃O₄N (539'4). Ber. C 75'64, H 9'90, N 2'59.
 Gef. „ 75'59, „ 9'95, „ 2'65.

Alkalische Verseifung des Nitrils.

120 mg reinstes Nitril wurden mit 30 cm³ Alkohol und 3 cm³ 50% iger Natronlauge 40 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung konnten 70 mg sauren Anteile abgetrennt werden, die in Äther gelöst mit Diazomethanolösung versetzt wurden. Nach 24stündigem Stehenlassen wurde der Äther abgedampft und der Rückstand 1/2 Stunde mit Essigsäureanhydrid gekocht. Der so erhaltene rohe Diacetoxy-lupansäure-methylester wurde in 10 cm³ Benzol gelöst und durch eine Säule von 2 g Aluminiumoxyd (nach BROCKMANN) filtriert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid wurden Prismen von Schmp. 228—230° erhalten. Schmp. der Mischprobe mit Diacetoxy-/-lupansäure-methylester¹ von Schmp. 234—235° war 233°.

Oxydation von Diacetoxy-lupanal mit Ag_2O
in Alkohol.

0.5 g I wurde mit einer Suspension von 3 g Ag_2O in 80 cm^3 Alkohol 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Es wurden 0.15 g saure Anteile erhalten, welche nach der oben beschriebenen Weise in Diacetoxy-lupansäure-methylester von Schmp. 230° übergeführt wurden.

Herrn Prof. G. FLUMIANI danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Mitteln des Instituts.

Nächste Sitzungen der mathem.-naturw. Klasse der Akademie der
Wissenschaften in Wien 1941:

20. November, 4. und 18. Dezember 1941.

Die Gestalt

Abhandlungen zu einer allgemeinen Morphologie

Heft 4

Von der Symmetrie und von den Baugesetzen der Kristalle

Von Prof. Dr. P. NIGGLI, Zürich

1941. III, 64 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. Preis kartoniert RM 5.60

Die Entwicklung der Kristallkunde und Kristallstereochemie läßt besonders schön die Grundsätze erkennen, auf die sich eine morphologische Wissenschaft stützen muß. Das Symmetrieprinzip in seiner mannigfaltigen Gestalt spielt eine hervorragende Rolle. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, das für eine theoretische Morphologie Allgemeingültige aus dem Studium der Baugesetze der Kristalle abzuleiten.

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig

In völlig neubearbeiteter zweiter Auflage erschien:

Lehrbuch der Chemie

Von Walter Hückel

o. Professor an der Technischen Hochschule Breslau

1. Teil: Anorganische Chemie

1940. XIX. 673 Seiten mit 69 Abbildungen, 5 Tafeln und 1 Spektraltafel

Preis RM 16.—, Lw. RM 18.—

2. Teil Organische Chemie

1941. XVI, 621 Seiten mit 38 Abbildungen und 11 Tafeln

Preis RM 16.—, Lw. RM 18.—

Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig